Zur Reaktion von Aminoboranen mit Lewis-aciden Systemen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Rudolf Schell

aus Bamberg

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Zur Reaktion von Aminoboranen mit Lewis-aciden Systemen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Rudolf Schell

aus Bamberg

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 12. Dezember 1969
Tag der mündlichen Prüfung am 17. Dezember 1969
Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Kurt Dehnicke

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0053

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1967 bis August 1969 am Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Heinrich Nöth

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit danken.
Mein Dank gilt auch allen Angestellten des Institutes.

INHALTSÜBERSICHT

Seite

A. Einleitung und Aufgabenstellung..... 1

B. Beschreibung der Ergebnisse..... 7

I. Das Verhalten von $B(NMe_2)_3$ gegenüber Halogenen 7

II. Das Verhalten von $B(NMe_2)_3$ gegenüber Halogenverbindungen von Hauptgruppenelementen.... 13

III. Das Verhalten von $B(NMe_2)_2Cl$ gegenüber CCl_4 und $SnCl_4$..... 34

IV. Das Verhalten von $Ph_2BNÄt_2$ gegenüber $SnCl_4$... 36

V. Das Verhalten von $B(NMe_2)_3$ gegenüber Chloriden der Übergangsmetalle..... 39

VI. Strukturen der $B(NMe_2)_3$-Addukte mit Metallchloriden..... 43

VII. Umsetzung von $(Me_2N)_2BCN$ mit $Fe(CO)_5$..... 50

VIII. Das Verhalten der Lewis-Säure Bu_3B gegenüber Aminoverbindungen..... 55

IX. Das Verhalten von $Al(NMe_2)_3$ gegenüber SCl_2 und CCl_4..... 64

X. Das Verhalten von $P(NMe_2)_3$ gegenüber SCl_2 und CCl_4..... 68

XI. Monomer-Dimer-Gleichgewicht beim $Ät_2NB(CN)_2$.. 70

C. Beschreibung der Versuche..... 89

I. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden.. 89

II. Ausgangspräparate..... 92

III. Beschreibung der Versuche..... 97

Seite

Versuch 1: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit Cl_2..... 97

Versuch 2: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit Br_2 (1:1) 98

Versuch 3: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit Jod (1:1) 98

Versuch 4: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit SCl_2 (1:1)..... 99

Versuch 5: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit PCl_3 (1:1)..... 101

Versuch 6: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit PCl_5..... 102

Versuch 7: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $AsCl_3$ (1:1)..... 103

Versuch 8: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit CCl_4..... 103

Versuch 9: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $CHCl_3$.... 107

Versuch 10: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit CH_2Cl_2... 108

Versuch 11: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $SiCl_4$ (1:1)..... 109

Versuch 12: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $MeSiCl_3$ (1:1)..... 109

Versuch 13: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit Me_2SiCl_2 (1:1)..... 110

Versuch 14: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit Me_3SiCl (1:1)..... 111

Versuch 15: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $SnCl_4$ (1:1)..... 111

Versuch 16: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $SnCl_4$ (1:2)..... 112

Seite

Versuch 17: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $SnCl_4$ (2:1)..... 113

Versuch 18: Umsetzung von $B(NMe_2)_2Cl$ mit CCl_4... 113

Versuch 19: Umsetzung von $B(NMe_2)_2Cl$ mit $SnCl_4$ (1:1)..... 114

Versuch 20: Umsetzung von $B(NMe_2)_2Cl$ mit $SnCl_4$ (1:2)..... 115

Versuch 21: Umsetzung von $Ph_2BNÄt_2$ mit $SnCl_4$ (1:1)..... 116

Versuch 22: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $TiCl_4$ (1:1)..... 117

Versuch 23: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $VOCl_3$ (1:1)..... 119

Versuch 24: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $FeCl_3$ (1:1)..... 119

Versuch 25: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $FeCl_3$ (2:1)..... 120

Versuch 26: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $ZnCl_2$ (2:1)..... 121

Versuch 27: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $CdCl_2$ (2:1)..... 122

Versuch 28: Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $HgCl_2$ (2:1)..... 122

Versuch 29: Umsetzung von $(Me_2N)_2BCN$ mit $Fe(CO)_5$ (1:1)..... 123

Seite

Versuch 30: Umsetzung von Bu_3B mit $Al(NMe_2)_3$ (1:1)..... 124

Versuch 31: Umsetzung von Bu_3B mit $MeSi(NMe_2)_3$ (1:1)..... 125

Versuch 32: Umsetzung von Bu_3B mit $Me_2Si(NMe_2)_2$ (1:1)..... 126

Versuch 33: Umsetzung von Bu_3B mit $Me_3Si(NMe_2)$ (1:1)..... 127

Versuch 34: Umsetzung von Bu_3B mit $PhSn(NMe_2)_3$ (1:1)..... 128

Versuch 35: Umsetzung von Bu_3B mit $Me_2Sn(NÄt_2)_2$ (1:1)..... 128

Versuch 36: Umsetzung von Bu_3B mit $P(NMe_2)_3$ (1:1)..... 129

Versuch 37: Umsetzung von Bu_3B mit $(Me_2N)_2BCN$ (1:1)..... 131

Versuch 38: Umsetzung von Bu_3B mit Pyridin, Piperidin und $(Me_3Si)_2NH$..... 132

Versuch 39: Umsetzung von $Al(NMe_2)_3$ mit SCl_2 (1:1)..... 133

Versuch 40: Umsetzung von $Al(NMe_2)_3$ mit CCl_4.... 134

Versuch 41: Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit SCl_2 (1:1)..... 134

Versuch 42: Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit CCl_4..... 135

Seite

Versuch 43: Umsetzung von $((Me_2N)_3PCCl_3)^+Cl^-$ mit $NaBPh_4$ 136

D. Zusammenfassung 137

E. Literaturverzeichnis 140

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Alle in der Natur vorkommenden Borverbindungen enthalten als Folge ihrer großen thermodynamischen Stabilität nur Bor-Sauerstoff-, nicht aber Bor-Stickstoff-Bindungen, die Bor-Stickstoff-Chemie ist daher eine rein synthetische Chemie. Die Bor-Sauerstoff-Bindung ist gegenüber allen übrigen Verknüpfungen des Bors mit anderen Elementen mit Ausnahme der Bor-Fluor-Bindung bevorzugt, so daß die direkte Überführung von Bor-Sauerstoff- in Bor-Stickstoff-Verbindungen schwierig ist und nur unter ganz bestimmten Bedingungen und nur bei bestimmten Verbindungstypen möglich ist. Solche Ausnahmen sind beispielsweise die Reaktionen von B_2O_3 oder Boraten mit NH_4X, NH_3 oder Harnstoff, bei denen Bornitrid entsteht; die Überführung von Borsäureestern mit Aminen in B-N-Heterocyclen gelingt mit O-Phenylendiamin und verwandten Verbindungen, wobei Borazolderivate entstehen. Infolgedessen werden die meisten Bor-Stickstoff-Verbindungen über die reaktionsfähigeren Borhalogenide BX_3 (X = Cl, Br, J) synthetisiert.

Im Jahre 1933 erhielten E. WIBERG und K. SCHUSTER [1] durch Umsetzung von Bortrichlorid mit Dimethylamin Tris(dimethylamino)-boran nach (1).

$$6\ HNR_2 + BCl_3 \longrightarrow B(NR_2)_3 + 3\ (R_2NH_2)Cl \qquad (1)$$

In der Folgezeit wurden zahlreiche weitere Aminoborane gemäß

(1) dargestellt und die Synthesemethode durch Einführung inerter Lösungsmittel, durch Wahl der günstigsten Reaktionstemperatur etc. entscheidend verbessert [2].

Da das Boratom in den trigonal-planaren Borverbindungen BX_3 über ein unbesetztes p_z-Orbital (sp^2-Hybridisierung) verfügt, formal also nur ein Elektronensextett besitzt, verhalten sich die Borane als Lewis-Säuren. Sie bilden mit Molekülen oder Ionen D, die über freie Elektronenpaare verfügen, Additionsverbindungen [3] gemäß (2).

$$BX_3 + D| \longrightarrow D| \rightarrow BX_3 \qquad (2)$$

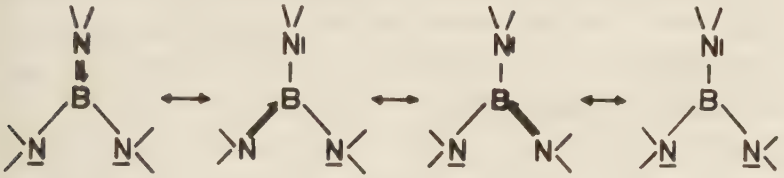
D = Donormolekül Donorbindung oder dative Bindung

Im Gegensatz dazu bilden die Tris(amino)-borane mit Aminen oder Äthern keine isolierbaren Komplexe. Das deutet darauf hin, daß die Tris(amino)-borane sehr schwache Lewis-Säuren sind. Zur Erklärung dafür zieht man zwei Gründe in Betracht:

1) die Beanspruchung der unbesetzten Bor-p_z-Bahnfunktion zu einer Rückbindung mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome der Dialkylaminogruppen;
2) die sterische Abschirmung des Boratoms im $B(NR_2)_3$ durch die Alkylgruppen R.

Nach einer theoretischen Betrachtung von $B_2(NMe_2)_4$ und $B(NMe_2)_3$ unter Berücksichtigung der Symmetrie der Orbitale ist $B(NMe_2)_3$ ein besserer Donor als $B_2(NMe_2)_4$ [4].

Dies ist auch von Seiten der VB-Betrachtung verständlich, denn eine sinnvolle Beschreibung der BN-Bindung in $B(NMe_2)_3$ erfordert drei gleichwertige Grenzstrukturen A-C, sowie die dazugehörige energiereichere Grenzstruktur D:



A B C D

Die freien Elektronenpaare des Stickstoffs werden hier bindungsmäßig weniger beansprucht als z.B. in den Monoaminoboranen $R_2B\text{-}NR_2$, deren B-N-Bindung durch Resonanz zwischen E und F beschrieben werden kann:

E F

In der Tat ist die durch die Kraftkonstante gegebene Bindungsstärke der BN-Bindung in $B(NR_2)_3$ kleiner als in R_2BNR_2 [5]. Daraus ist zu schließen, daß $B(NR_2)_3$ eine stärkere Base als R_2BNR_2 ist, während $RB(NR_2)_2$ eine Mittelstellung einnehmen sollte.

In zahlreichen Reaktionen hat man die Aminoborane als Basen aufzufassen. So beobachtete z.B. A.B. BURG [6] bei der Reaktion

von Me_2BNMe_2 mit BF_3 in der Kälte lediglich Addition, während der Substituentenaustausch erst bei höherer Temperatur erfolgte. Dieser läßt sich nach (3) interpretieren. Danach wirkt das Aminoboran im ersten Reaktionsschritt als Lewis-Base. Die Bindungsbetätigung des Dimethylaminostickstoffs mit dem BF_3 lockert die BN-Bindung im Sinne einer Verschiebung des Resonanzsystems in Richtung E, was die folgende Spaltung der BN-Bindung erleichtert.

$$Me_2B\text{-}NMe_2 + BF_3 \longrightarrow Me_2B\text{-}NMe_2 \cdot BF_3 \longrightarrow Me_2BF + Me_2NBF_2 \qquad (3)$$

Anzeichen für derartige Addukte beobachtete man oft bei der Einwirkung von Borhalogeniden auf verschiedenste Aminoborane, ohne daß man diese bisher aber näher untersuchte [7,8,9,10].

Viele wasserfreie Metall- und Nichtmetallhalogenide (z.B. $SiCl_4$, PCl_3, SCl_2) sind potentielle Lewis-Säuren, da sie über freie Orbitale verfügen, die von freien Elektronenpaaren anderer Moleküle besetzt werden können. Dies drückt sich z.B. in der außerordentlich starken Neigung der Metallhalogenide zur Assoziation über Halogenbrücken in den Kristallgittern oder in ihrer großen Solvatationstendenz aus.

Da Amine mit den meisten Metallhalogeniden unter Aufbau von Koordinationsverbindungen reagieren, war es naheliegend, die Aminoborane bezüglich ihrer Koordinationstendenz gegenüber

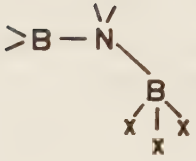
einem möglichst großen Spektrum von Metallhalogeniden und Nichtmetallhalogeniden zu untersuchen. Da von Tris(dimethylamino)-boran die größte Basenstärke erwartet werden konnte, wurde diese Verbindung als Bezugsbase gewählt und mit einer Reihe von wasserfreien Metall- und Nichtmetallhalogeniden zur Reaktion gebracht.

Als weitere Reaktionspartner dienten in einigen Versuchen die potentiellen Lewis-Basen $P(NMe_2)_3$, $Al(NMe_2)_3$, $ClB(NMe_2)_2$ und $Ph_2BNÄt_2$, sowie die typische Lewis-Säure Tributylboran, wobei aus den oben angeführten Überlegungen eine Abnahme der Koordinationstendenz in der Reihe

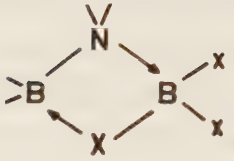
$$P(NMe_2)_3 > Al(NMe_2)_3 > B(NMe_2)_3 > ClB(NMe_2)_2 > Ph_2BNÄt_2 \gg BBu_3$$

erwartet wurde. Von der Verwendung des $Cl_2B(NMe_2)$ wurde in dieser Arbeit abgesehen, da bekannt ist, daß dieses Aminoboran schon stark ausgeprägte Lewis-acide Eigenschaften besitzt und z.B. nicht nur mit sich selbst reagiert, d.h. dimerisiert, sondern glatt Amine z.B. NMe_3 addiert [11].

Über die Struktur der bisher bekannten Additionsverbindungen der Aminoborane mit Borhalogeniden ist noch nichts bekannt. Von den verschiedenen denkbaren und vertretbaren Möglichkeiten scheint die einer einfachen Adduktbildung I gegenüber der "Brückenstruktur" II bevorzugt, da letztere bereits den Übergangszustand für den Ligandenaustausch, der stets bei höherer Temperatur stattfindet, darstellt.



I



II

Da die Stärke der BN-Bindung im allgemeinen in der Reihe

$$B(NR_2)_2 < XB(NR_2)_2 < X_2BNR_2$$

zunimmt, wird verständlich, warum das Gleichgewicht der Ligandenaustauschreaktion auf der Seite der Aminoborane $X_2B\text{-}NR_2$ liegt. Wenn jedoch die Bindungsstärke einer Lewis-Säure MX_n größer ist als die Bindungsstärke $M\text{-}NR_2$, so hat man keinen Austausch der Liganden zu erwarten. In diesen Fällen sollten, genügend große Lewis-Acidität von MX_n vorausgesetzt, stabile Aminoboran-Metallchlorid-Addukte resultieren, deren Struktur zum Verständnis der Ligandenaustauschreaktion beitragen könnte.

Es galt daher:

1) die Stöchiometrie der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit verschiedenen Metallhalogeniden festzulegen;
2) die Strukturen der resultierenden "Addukte" aufzuklären.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Das Verhalten von Tris(dimethylamino)-boran gegenüber Halogenen

Die freien Halogene Cl_2, Br_2 und J_2 kann man auf Grund ihrer Elektronenkonfiguration als potentielle 'Lewis-Basen' auffassen.

$$|\bar{\underline{X}} - \bar{\underline{X}}|$$

(X = Cl, Br, J)

Durch die völlige Absättigung mit Elektronen erreicht jedes der beiden, durch eine σ-Bindung miteinander verbundenen, Halogenatome in den X_2-Molekülen die stabile Elektronenkonfiguration des nächstfolgenden Edelgasatoms.

Diese Gegebenheiten berechtigen zu der Annahme, daß das Tris(dimethylamino)-boran gegenüber den freien Halogenmolekülen als 'Lewis-Säure' fungiert.

1) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit elementarem Chlor

Leitet man in eine Lösung von Tris(dimethylamino)-boran in abs. Pentan unter Kühlen trockenes, elementares Chlor ein, so bildet sich ein farbloser Niederschlag, dessen Zusammensetzung einem 1 : 1-Addukt aus $B(NMe_2)_3$ und Cl_2 nach

$$B(NMe_2)_3 + Cl_2 \longrightarrow B(NMe_2)_3Cl_2 \qquad (4)$$

entspricht. Die farblose Substanz beginnt ab 80°C zu sintern und wird bei 100°C glasig. Nach dem Klarschmelzen bei ca. 175°C tritt oberhalb von 180°C Zersetzung ein. Die sehr geringe Löslichkeit der Verbindung in inerten Lösungsmitteln verhinderte die Aufnahme von auswertbaren IR-, ^1H- und ^{11}B-Spektren.

Das ^{11}B-Kernresonanzspektrum des Filtrats zeigt ein Signal bei δ = -28,3 ppm, das dem $B(NMe_2)_2Cl$ zugeordnet werden muß. Die Bildung von $B(NMe_2)_2Cl$ steht auch mit der Beobachtung im Einklang, wonach beim Durchleiten eines Chlorüberschusses durch die Reaktionslösung die Menge des Niederschlages abnimmt. Daraus muß man schließen, daß die Nebenreaktion

$$B(NMe_2)_3 + Cl_2 \longrightarrow ClB(NMe_2)_2 + ClNMe_2$$

stattfindet.

2) <u>Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit elementarem Brom</u>

Tropft man zu einer Lösung von Tris(dimethylamino)-boran in abs. Benzol unter Kühlen langsam die Lösung einer äquimolekularen Menge von dest. Brom in abs. Benzol, so erhält man

ein hellgelbes Festprodukt, dessen Analysen auf ein 1 : 1-Addukt der beiden Reaktanden hinweisen.
Die hellgelbe, hygroskopische Substanz wird beim Erhitzen auf 70 - 75°C glasartig, schmilzt bei 80 - 85°C klar und zersetzt sich ab 110°C unter Bromabspaltung.

Trotz der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung, war in diesem Falle die Aufnahme einiger ^{11}B-Spektren in abs. THF und abs. Acetonitril möglich. Die mit sehr großer Verstärkung registrierten Spektren zeigen das gleiche Bild. Das zunächst bei δ = 0 ppm bzw. δ = +0,7 ppm (externer Standard $BF_3 \cdot OR_2$) liegende, und einem tetrakoordiniertem Bor entsprechende ^{11}B-Signal verliert sehr rasch seine Intensität zugunsten eines bei δ = -17,4 ppm (in LM) bzw. bei einer zweiten Messung bei δ = -18,4 ppm (in LM) liegenden Signals, dessen Intensität rasch zunimmt. Nach etwa einer halben Stunde ist nur noch dieses Signal δ = -18,6 ppm vorhanden.
Aus dieser Beobachtung kann man schließen, daß sich die Lösungsmittel THF und Acetonitril auf Grund ihrer stark polaren Eigenschaften, sowie als Folge ihrer deutlichen Lewis-Base-Eigenschaften, mit dem Addukt im Sinne einer Verdrängungsreaktion umsetzen:

$$(Me_2N)_3B^{\bullet}Br_2 + L \longrightarrow (Me_2N)_3B \cdot L + Br_2$$

3) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit elementarem Jod

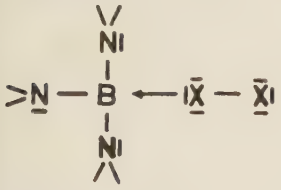
Vereinigt man tropfenweise die Lösung von Tris(dimethylamino)-boran in abs. Benzol mit der Lösung einer äquimolekularen Menge sublimierten Jods in abs. Benzol, so bildet sich zunächst ein dunkelrotes Öl, aus dem nach und nach eine hellgelbe Substanz der Zusammensetzung $B(NMe_2)_3J_2$ auskristallisiert.
Am Licht färbt sich das Addukt nach kurzer Zeit, infolge Jodausscheidung, hellbraun. Beim Erhitzen der Substanz tritt ab 200°C, wegen Absublimierens von Jod, wieder eine Aufhellung ein, oberhalb 235°C erfolgt Zersetzung.

Da das Addukt praktisch unlöslich ist, konnten keine ^{11}B-Kernresonanzspektren aufgenommen werden.
Während das ^{11}B-Spektrum der benzolischen Reaktionsmischung nur das Signal des Anteils von unumgesetzten $B(NMe_2)_3$ zeigt, sind im ^1H-NMR-Spektrum mehrere Signale zu beobachten. Sie liegen bei δ = -2,41; -2,48; -2,51; -2,55 ($B(NMe_2)_3$); -3,04; -3,81; und -3,91 ppm.

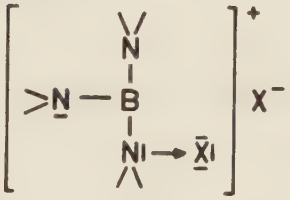
4) Strukturmöglichkeiten

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse können für die bei der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit den Halogenen resultierenden

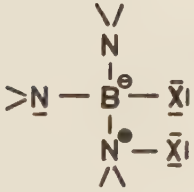
: 1-Addukte einige mögliche Strukturen diskutiert werden. Unter der Annahme eines 'Lewis-aciden' Verhaltens von $B(NMe_2)_3$, erfolgt ein nucleophiler Angriff der Halogenmolekel am sp^2-hybridisierten Boratom, was zu Strukturvorschlag III führt:



III



IV

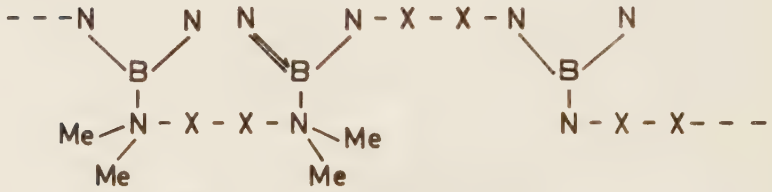


V

Nach dem vorliegenden Material kann aber auch Formel IV nicht ausgeschlossen werden. Ein zwitterionischer Aufbau nach Formel V dürfte jedoch keine große Rolle spielen, obwohl V den genetischen Zusammenhang mit IV deutlich erkennen läßt. Die im Falle der Brom- und der Jodverbindung bestehende Möglichkeit, eventuell vorhandenes Br^+ und J^+ mit Bromid- und

Jodidlösung nachzuweisen $X^+ + X^- \longrightarrow X_2$ entfällt mangels eines geeigneten Lösungsmittels, in dem die Verbindungen unzersetzt löslich sind.

Die geringe Löslichkeit der Addukte, ihre auffällig glasartige Beschaffenheit in der Nähe der Schmelzpunkte sowie ihre für Halogenaddukte bemerkenswerte thermische Stabilität zwingen jedoch dazu, auch eine polymere Struktur in die Überlegungen mit einzubeziehen:



VI

Dies setzt zwar Lewis-Acidität der Halogene voraus, doch ist diese einerseits bei der Reaktion vieler heterocyclischer Aminbasen gegenüber den Halogenen realisiert und könnte andererseits im Zusammenhang mit den hohen Kraftkonstanten der Halogene nach J. GOUBEAU [12] verstanden werden.

II. Verhalten von Tris(dimethylamino)-boran gegenüber Halogenverbindungen von Hauptgruppenelementen

1) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Schwefeldichlorid

Gibt man zu einer Lösung von $B(NMe_2)_3$ in abs. Pentan tropfenweise eine Lösung von frisch destilliertem Schwefeldichlorid in abs. Pentan, so wird das rote SCl_2 unter starker Wärmeentwicklung sofort entfärbt. Gleichzeitig nimmt die Reaktionsmischung eine gelbe Farbe an und es fällt elementarer Schwefel in Form eines feinkristallinen, an den Gefäßwänden haftenden Niederschlags aus.
Aus dem Filtrat fällt nach längerem Stehen im Kühlschrank ein schwach gelber Niederschlag, der Zusammensetzung $B(NMe_2)_2Cl \cdot SCl_2$, aus.

Die sehr hygroskopische Substanz schmilzt bei 126 - 128°C unter Zersetzung. Mischt man $B(NMe_2)_3$ mit SCl_2 im NMR-Röhrchen ohne Lösungsmittel im Verhältnis 1 : 1, so fällt auch hier unter Wärmeentwicklung ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag aus.

Die Aufnahme des Protonenresonanzspektrums dieses äquimolekularen Gemisches zeigt eine Aufspaltung des $B(NMe_2)_3$-Signals bei δ = -2,55 ppm in zwei Signale, die bei δ = -2,74 ppm und bei δ = -3,06 ppm liegen.

Die Integration der beiden Flächen zeigt exakt ein Protonenverhältnis von 2 : 1, danach findet zwischen $B(NMe_2)_3$ und SCl_2 die folgende Reaktion statt:

$$B(NMe_2)_3 + SCl_2 \longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + S(NMe_2)Cl \longrightarrow B(NMe_2)Cl_2 + S(NMe_2)_2 \qquad (5)$$

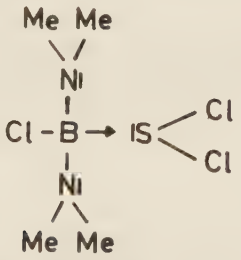
Auf welcher Stufe die Umsetzung stehen bleibt, läßt sich mit Hilfe der ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie entscheiden. Das ^{11}B-Spektrum zeigt nur ein Signal, das bei $\delta = -28{,}6$ ppm liegt und dem $B(NMe_2)_2Cl$ zugeordnet werden muß.
Das Gleichgewicht

$$B(NMe_2)_3 + SCl_2 \longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + S(NMe_2)Cl \qquad (6)$$

liegt bei Zimmertemperatur ganz auf der rechten Seite.
Die Entstehung des kristallinen Niederschlags von $B(NMe_2)_2Cl \cdot SCl_2$ aus dem Filtrat nach längerem Stehen wird nun klar. Zunächst findet zwischen $B(NMe_2)_3$ und Schwefeldichlorid eine Austauschreaktion statt, die teilweise nach Gleichung (6) abläuft. Wie die Bildung von elementarem Schwefel zeigt, finden auch Nebenreaktionen statt, die Produkte sind in Gleichung (7) aufgezeigt.

$$2\ B(NMe_2)_3 + SCl_2 \longrightarrow 2\ B(NMe_2)_2Cl + S \qquad (7)$$

Das überschüssige Schwefeldichlorid lagert sich daraufhin an das elektrophile Zentrum am B-Atom des $B(NMe_2)_2Cl$ an, so daß das folgende Addukt entsteht:



VII

Das ^{11}B-Spektrum des Filtrats, aus dem die obige Verbindung entsteht, zeigt zwei Signale bei δ = -28,1 ppm ($B(NMe_2)_2Cl$) und bei δ = -9,2 ppm.
Das entsprechende ^{1}H-Spektrum zeigt 3 Signale bei δ = -2,66 ppm ($B(NMe_2)_2Cl$); δ = -2,55 ppm ($B(NMe_2)_3$) und bei δ = -2,44 ppm.
Nach der Zersetzung des Adduktes $B(NMe_2)_2Cl \cdot SCl_2$ mit verdünnter NaOH beobachtet man im ^{11}B-Spektrum ein Signal bei δ = -2,36 ppm.

2) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Phosphortrichlorid

Beim Zusammengeben der äquimolekularen Mengen von $B(NMe_2)_3$ und PCl_3 erhält man kein festes Produkt. Die Aufnahme des Protonenkernresonanzspektrums zeigt aber, daß eine Reaktion

stattfindet.

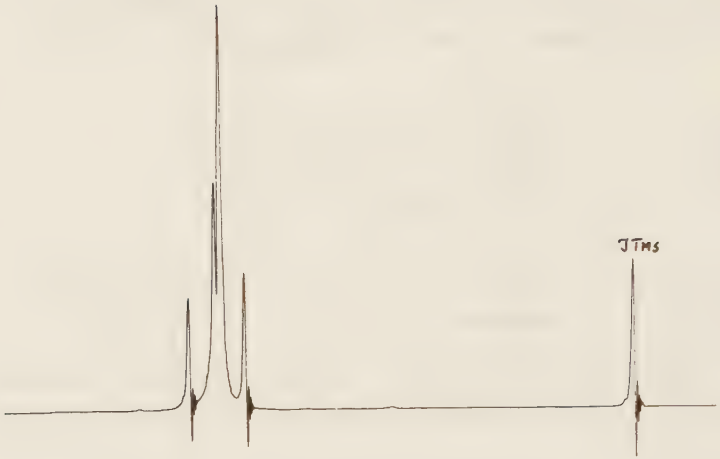


Abb. 1: PMR-Spektrum von $B(NMe_2)_3$ + PCl_3 (1 : 1)

Das Signal der Methylprotonen des $B(NMe_2)_3$ bei δ = -2,55 ppm verschwindet, dafür treten zwei neue Signale auf, von denen eines aus einem Triplett besteht. Das Singulett bei δ = -2,71 ppm kann dem $(B(NMe_2)_2Cl)$ zugeordnet werden, das Triplett bei δ = -2,77 ppm (J_{PH} = 11,4 Hz, Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1) dem dimeren Dimethylaminophosphindichlorid. Die Flächen der beiden Signale verhalten sich wie 2 : 1. Das ^{11}B-Kernresonanzspektrum zeigt nur ein Signal bei δ = -28,8 ppm, das dem $B(NMe_2)_2Cl$ zugeordnet werden muß. Auf Grund dieser Informationen kann folgende Reaktionsgleichung

formuliert werden.

$$B(NMe_2)_3 + PCl_3 \longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + 1/2\ (P(NMe_2)Cl_2)_2 \quad (8)$$

Wie Messungen bei verschiedener Temperatur zeigen, liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion bei Zimmertemperatur ganz auf der rechten Seite.

3) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Phosphorpentachlorid

Versetzt man eine Aufschlämmung von frisch sublimiertem Phosphorpentachlorid in abs. Pentan mit einem Überschuß an Tris(dimethylamino)-boran, so bildet sich nach längerem Rühren ein farbloser Niederschlag der Zusammensetzung $B(NMe_2)_3 \cdot PCl_5$.

$$B(NMe_2)_3 + PCl_5 \longrightarrow B(NMe_2)_3PCl_5 \quad (9)$$

Die in allen polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlösliche Substanz ist äußerst hygroskopisch. Da sie sich auch mit Nujol nicht verreiben ließ, war die Aufnahme eines auswertbaren IR-Spektrums nicht möglich.
Das Filtrat dieses Niederschlages zeigt im ^{11}B-Kernresonanzspektrum nur das Signal des überschüssigen $B(NMe_2)_3$ bei $\delta = -27{,}2$ ppm. Das Protonenresonanzspektrum zeigt jedoch

neben dem Signal des $B(NMe_2)_3$ bei δ = -2,54 ppm; ein zweites schwaches Signal bei δ = -2,67 ppm, das dem $B(NMe_2)_2Cl$ zugeschrieben werden muß.

Bei der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit PCl_5 muß neben einer Adduktbildung zu $B(NMe_2)_3 \cdot PCl_5$, in sehr geringem Maße die Reaktion

$$B(NMe_2)_3 + PCl_5 \longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + P(NMe_2)Cl_4 \qquad (10)$$

formuliert werden. Das Addukt kann auch in Form eines Salzes nach Struktur VIII vorliegen.

$$\left[B(NMe_2)_2\right]^+ \left[Me_2NPCl_5\right]^- \qquad \text{VIII}$$

4) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Arsentrichlorid

Gibt man zu Tris(dimethylamino)-boran unter Rühren und Kühlen Arsentrichlorid, so erhält man kein festes Addukt. Die Verfolgung der Umsetzung im Protonenresonanzspektrum zeigt jedoch, daß eine Umsetzung zwischen der Lewis-Base $B(NMe_2)_3$ und der Lewis-Säure $AsCl_3$ stattfindet.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt unmittelbar nach dem Zusammenmischen der beiden Komponenten bei Zimmertemperatur und nach

bestimmten Intervallen bei erhöhter Temperatur (60°C) das gleiche Bild, nämlich zwei Signale, die bei δ = -2,72 ppm und bei δ = -2,88 ppm liegen, und deren Flächen sich wie 2 : 1 verhalten. Die Deutung dieses Befundes läßt auf die folgende Reaktion schließen:

$$B(NMe_2)_3 + AsCl_3 \longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + As(NMe_2)Cl_2 \qquad (11)$$

Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt, wie auch im Falle der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit PCl_3, bei Zimmertemperatur ganz auf der rechten Seite.
Das ^{11}B-Kernresonanzspektrum zeigt auch in diesem Falle nur das Signal des $B(NMe_2)_2Cl$ bei δ = -28,6 ppm.

5) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff

Gibt man zu Tris(dimethylamino)-boran einen Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff und überläßt die Mischung einige Zeit sich selbst, so bilden sich nach zwei Tagen farblose, nadelförmige Kristalle. Die Kristallisation nimmt mit der Dauer der Aufbewahrungszeit stark zu.
Die weiße, kristalline Substanz ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, unlöslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln und läßt sich nicht sublimieren.
Mp. = 140 -142°C unter Zersetzung.

Das aus den gefundenen Analysenwerten erhaltene Atomverhältnis

$$B : Cl : N = 1 : 2 : 4$$

ist reproduzierbar.

Aus dem umfangreichen spektroskopischen Material kann gefolgert werden, daß neben der farblosen Festsubstanz, je nach Aufbewahrungszeit der Mischung eine Reihe von Verbindungen entsteht. Eindeutig auf Grund von ^{1}H- und ^{11}B-Kernresonanzspektren (sämtliche Daten sind im Teil C aufgeführt) können $B(NMe_2)_2Cl$ und $B(NMe_2)Cl_2$ nachgewiesen werden.

Die Bildung der farblosen, kristallinen Substanz stellt die Frage, ob in diesem Versuch das CCl_4 nur chlorierend wirkt, oder ob wir es mit einem nucleophilen Angriff von $ICCl_3^-$ oder gar $ICCl_2$ auf das elektrophile Zentrum des B-Atoms im $B(NMe_2)_3$ zu tun haben. Mit anderen Worten, es muß entschieden werden, ob das C-Atom des CCl_4 an der Bildung der Festsubstanz beteiligt ist oder nicht.

Die Frage sollte durch eine C-H-Analyse entschieden werden. Da sich die stark hygroskopische Substanz jedoch nicht hydrolysefrei einwiegen ließ, war eine exakte Entscheidung nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit bringt sicher die Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit isotopenmarkiertem $^{14}CCl_4$. An der gut ausgewaschenen Festsubstanz könnte die Frage leicht auf Grund einer Aktivitätsmessung geklärt werden.

Weitere Informationsquellen sind die Massenspektroskopie und die IR-Spektroskopie. Das IR-Spektrum der farblosen Festsubstanz unterscheidet sich von dem des Tris(dimethylamino)-borans einmal in der starken Verschiebung der N-Alkyldeformationsschwingungsbande $\delta_{as}(CH_3)$ von 1508 cm^{-1} auf 1644 bzw. 1652 cm^{-1}, zum anderen am Auftreten einer breiten Schwingungsbande bei $\tilde{\nu}$ = 764 cm^{-1}. Diese Bande muß einer C-Cl-Schwingung zugeordnet werden. Sie muß aber mit einiger Vorsicht gedeutet werden, da ein Kristalleinschluß des Reaktionsmediums CCl_4 nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen werden kann. (CCl_4 absorbiert bei 762 und 791 cm^{-1} (F_2), das Dublett folgt aus Fermi-Resonanz).

6) IR-Spektroskopie an Aminoboranen [13]

Die bis heute bekannten Ergebnisse der IR-Spektroskopie an Bor-Stickstoff-Verbindungen sind teilweise noch nicht endgültig gesichert. Dennoch gibt das umfangreiche, spektroskopische Material dem präparativ arbeitenden Chemiker die Möglichkeit gewisse Aussagen über die Struktur und die Bindungsverhältnisse neuer Bor-Stickstoff-Verbindungen zu machen.

Sowohl die spektroskopischen Untersuchungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen von K. NIEDENZU und J.W. DAWSON [14] und die an organischen Borverbindungen von W. GERRARD [15], als auch die Artikel über Borazine von MELLON und LAGOWSKI [16]

und SHELDON und SMITH [17] enthalten zahlreiche Hinweise über IR-spektroskopische Untersuchungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen. In all diesen Darstellungen wird besonders auf die Bedeutung charakteristischer Schwingungen bestimmter Gruppen hingewiesen.

Es besteht einerseits die Möglichkeit, aus der Lageverschiebung der Absorptionsbanden der einzelnen im Molekül enthaltenen Gruppen, Aussagen über strukturelle Eigenschaften zu machen. Andererseits aber sind die inneren Schwingungen der Moleküle mehr oder weniger stark miteinander gekoppelt, so daß viele Absorptionen daher kaum als charakteristische Gruppenfrequenzen gedeutet werden können. Besonders gilt dies für nahe beieinander liegende Absorptionsbanden, trifft daher in erster Linie für die Gerüstschwingungen zu, wobei sich beim vorliegenden Problem die Verhältnisse durch die Beteiligung von Atomen ähnlicher Masse (B, N, C) noch weiter komplizieren. Kopplungen treten besonders in kleinen Molekülen auf, wo im Prinzip jede Schwingung alle Bindungen beansprucht. Aber auch in größeren Molekülen treten häufig Kopplungen von Schwingungen gleicher Klasse, vor allem zwischen benachbarten Gruppen auf besonders dann, wenn diese bei ähnlichen Frequenzen absorbieren [19].
Das Hauptaugenmerk wird im folgenden auf die Schwingungsbanden gerichtet, die entweder für die Bindungsverhältnisse besonders charakteristisch sind oder als besonders intensive

und daher leicht erkennbare Banden in den Spektren hervortreten. Im allgemeinen sind dies Valenzschwingungen.

Als Bezeichnung für die einzelnen Schwingungsformen steht:
ν für Valenzschwingungen;
δ für (ebene) Deformationsschwingungen.
Der Index $_s$ bzw. $_{as}$ bezeichnet die symmetrische bzw. antisymmetrische Schwingungsform.
Bei den Bor-Stickstoff- und Bor-Halogen-Schwingungen werden nur die dem ^{11}B-Isotop entsprechenden Werte angeführt.
Das natürliche Verhältnis ^{11}B : ^{10}B ist etwa 4 : 1.
Die spektroskopischen Isotopeneffekte wurden z.B. von CRAWFORD und EDSALL [20] eingehend diskutiert.

Bei den Tris(amino)-boranen gehört das Tris(dimethylamino)-boran zur Punktgruppe D_3 wie BECHER [21,22] zeigen konnte. Dabei soll die Gleichwertigkeit der BN-Atome, die sich aus der spektroskopischen Untersuchung ergab, infolge des Bindungsausgleichs maximal zu einer 1 1/3-Bindung zwischen Bor und den einzelnen N-Atomen führen.

Im folgenden werden einige charakteristische Schwingungen in Aminoboranen angeführt.

Tris(dimethylamino)-boran.

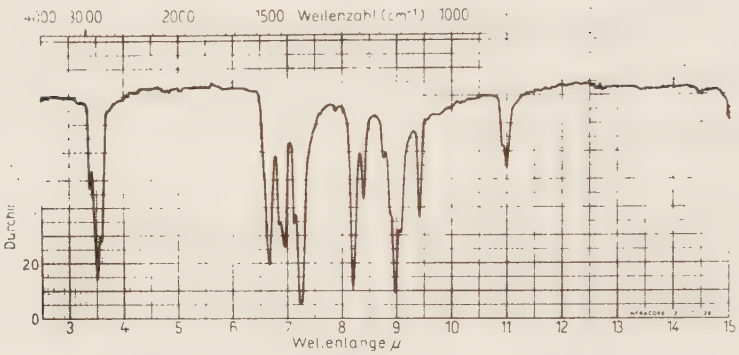


Abb. 2: IR-Spektrum von $B(NMe_2)_3$

B-N-Valenzschwingung [21,22]:

$\nu_{as}(BN_3)$ = 1379 cm^{-1}

(Die symmetrische $B-N_3$-Valenzschwingung ist für die Punktgruppe D_3 IR-inaktiv).

C-N-Valenzschwingungen [21,22]:

$\nu_{s,as}(C_2N)$ = 1145?, 1117, 909 cm^{-1}

CH_3-Deformationsschwingungen [22]:

$\delta(CH_3)$ = 1508, 1460, 1414, 1225, 1195, 1105, 1065 cm^{-1}

Bis(dimethylamino)-borchlorid [22]:

B-Cl-Valenzschwingung:

ν (B-Cl) = 584 cm^{-1}

Für diese Verbindung wird auch 898 cm^{-1} für (B-Cl) angegeben [23]. In [21] wird 899 cm^{-1} der $\nu_s(NC_2)$ zugeordnet. Die Zuordnung der ^{11}B-Cl-Valenzschwingung bei 584 cm^{-1} ist viel

wahrscheinlicher, zum Vergleich sei die symmetrische Valenzschwingung des $^{11}B\text{-}Cl_3$ angeführt, die bei 472 cm^{-1} (Raman) liegt.
Da in der Literatur sehr häufig widersprüchliche Deutungen und unterschiedliche Zuordnungen von Schwingungsbanden zu finden sind, werden im Rahmen dieser Arbeit, immer dann wenn es um die Aufführung von Banden und die Diskussion von IR-Spektren geht, die Zuordnungen von H.J. BECHER zugrunde gelegt.

7) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit einem Überschuß an Chloroform

Mischt man Tris(dimethylamino)-boran mit abs. Chloroform, so färbt sich diese Mischung nach ca. 1 Woche gelb. Wie die Aufnahme von ^1H- und ^{11}B-Kernresonanzspektren jedoch zeigt, findet bei Zimmertemperatur keine Reaktion statt. Durch Abziehen des $CHCl_3$ und Zugeben von abs. Acetonitril läßt sich ein farbloses Öl gewinnen, aus dem in geringer Menge eine farblose Substanz auskristallisiert.

Aus den ^1H- und ^{11}B-NMR-Daten, die im Teil C aufgeführt sind, läßt sich mit Sicherheit sagen, daß es sich im Falle des farblosen Öls um ein Gemisch mehrerer Borverbindungen handelt. Aus diesem Gemisch läßt sich $B(NMe_2)_2Cl$ sehr sauber abtrennen und auf Grund des ^{11}B- und IR-Spektrums eindeutig identifizieren.

Das ^{11}B-Spektrum des Rückstandes dieser Destillation zeigt in abs. Acetonitril zwei Signale bei δ = -21,1 ppm und bei δ = -0,8 ppm, wobei das letztere einem tetrakoordiniertem B-Atom zugeschrieben werden muß.

8) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit einem Überschuß an abs. Methylenchlorid

Bei dieser Umsetzung erhält man in völliger Analogie zur vorhergehenden ein farbloses Öl, aus dem bei Zugabe von abs. Acetonitril in sehr geringer Ausbeute farblose Kristalle ausfallen.

Mit Sicherheit kann bei dieser Umsetzung $B(NMe_2)_2Cl$ auf Grund des ^{11}B-Spektrums (δ = -28,2 ppm) im farblosen Öl nachgewiesen werden.

9) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Siliciumtetrachlorid

Es ist bekannt, daß in der Reihe der Halogenide der IV. Hauptgruppe die Lewis-Acidität vom Silicium zum Zinn zunimmt [24].

Andererseits zeigen die jüngsten Untersuchungen auf dem Gebiet der Aminostannane, daß die Sn-N-Bindung außerordentlich reaktionsfähig ist, was mit einer relativ schwachen

Sn-N-Bindung im Einklang steht [25]. Im Gegensatz dazu scheint die Si-N-Bindung relativ stark zu sein; es ist sehr wahrscheinlich, daß sie durch eine dp-π-Bindung in Aminosilanen verstärkt ist. Diese sollte besonders ausgeprägt sein, wenn die restlichen Substituenten am Si-Atom stark elektronegativ sind, das Si-Atom also positivieren. Die erhöhte Elektronegativität des X_3Si-Restes sollte dann nach den Argumenten von GOUBEAU [26] die Ausbildung einer Si-N-π-Bindung begünstigen.

Es ist durch Untersuchungen von SUJISHI und WITZ [27], BECKE-GOEHRING und KRILL [28], H. NÖTH[8], NIEDENZU und JENNE [29], sowie von E. ABEL und P. BUSCH [30] u.a. bekannt, daß die Si-N-Bindung in Aminosilanen durch Borhalogenide gespalten wird. Die Gleichungen (12 - 15) geben einige typische Beispiele wieder:

$$BCl_3 + Me_3Si\text{-}NH\text{-}SiMe_3 \longrightarrow Cl_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3 + Me_3SiCl \quad (12)$$

$$R_2BCl + Me_3Si\text{-}NH\text{-}SiMe_3 \longrightarrow R_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3 + Me_3SiCl \quad (13)$$

$$R_2BCl + R_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3 \longrightarrow R_2B\text{-}NH\text{-}BR_2 + Me_3SiCl \quad (14)$$

$$3\ PhBCl_2 + 3\ RN(SiMe_3)_2 \longrightarrow (PhB\text{-}NR)_3 + 6\ Me_3SiCl \quad (15)$$

Hierbei konnte in einigen Fällen festgestellt werden, daß zunächst Addukte der Borhalogenide mit den Aminosilanen entstehen. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die

B-N-Bindung gegenüber der Si-N-Bindung begünstigt ist. Allerdings sind die bei den bisher durchgeführten Si-N-Spaltungen erhaltenen Halogensilane alles schwache Lewis-Säuren, z.B. Me_3SiCl oder Me_2SiCl_2, so daß eine mögliche Reversibilität der Reaktion der Beobachtung entgangen sein kann. Wenn überhaupt, dann kann nur durch Einsatz einer starken Si-Lewis-Säure und eines stark basischen Aminoborans die Umkehr der Spaltrichtung erzwungen werden.

Vereinigt man $SiCl_4$ mit $B(NMe_2)_3$ ohne Lösungsmittel, so bildet sich kein festes Addukt $SiCl_4 \cdot B(NMe_2)_3$; auch läßt sich keine spürbare Wärmetönung feststellen. Die Verfolgung des Protonenresonanzspektrums läßt jedoch erkennen, daß ein Ligandenaustausch stattfindet. Das einzige Protonensignal des $B(NMe_2)_3$ bei δ = -2,55 ppm verschiebt sich nach Zugabe der äquivalenten Menge $SiCl_4$ zu niedrigerem Feld; gleichzeitig entstehen zwei neue Signale. Sie liegen bei δ = -2,73 ppm und bei δ = -2,70 ppm, ihre Flächen verhalten sich wie 2 : 1. Danach findet zwischen $B(NMe_2)_3$ und $SiCl_4$ die folgende Reaktion statt:

$$B(NMe_2)_3 + SiCl_4 \longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + Si(NMe_2)Cl_3 \qquad (16)$$

Die Verschiebung des Protonensignals von $B(NMe_2)_3$ von -2,55 ppm nach -2,60 ppm läßt sich auf den Einfluß des Lösungsmittelgemisches ($SiCl_4$, $B(NMe_2)_2Cl$, $Si(NMe_2)Cl_3$) zurückführen.

Als Beweis für die Richtigkeit von Gleichung (16) dient die ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie, die nur ein Signal bei δ = -27,9 ppm zeigt, das dem $B(NMe_2)_2Cl$ zugeschrieben werden muß. Aus dem Intensitätsverhältnis der Protonensignale kann man folgern, daß das Gleichgewicht der obigen Reaktion bei Raumtemperatur weitgehend auf der rechten Seite liegt.

10) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Monomethyl-trichlorsilan

Bei der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit äquimolekularer Menge $MeSiCl_3$ fällt kein festes Addukt aus.
Beide Komponenten reagieren jedoch in einer Austauschreaktion nach Gleichung (17),

$$B(NMe_2)_3 + MeSiCl_3 \longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + MeSi(NMe_2)Cl_2 \quad (17)$$

was auf Grund von Kernresonanzmessungen entschieden werden kann. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Mischung aus $B(NMe_2)_3$ und $MeSiCl_3$ zeigt Signale bei δ = -2,73 ppm; δ = -2,6 ppm und δ = -0,75 ppm, deren Flächen sich etwa wie 4 : 2 : 1 verhalten. Dies steht in Übereinstimmung mit Gleichung (17) (drei Sorten von CH_3-Signalen).
Das ^{1}H-Kernresonanzsignal von $MeSiCl_3$ (-1,1 ppm) ist in seiner Intensität stark geschwächt; dieses Reagenz wurde im Überschuß angewandt. Das Protonensignal von $B(NMe_2)_3$ (-2,55 ppm)

könnte zu einem Teil von dem des $ClB(NMe_2)_2$ (-2,6 ppm) verdeckt sein, so daß über die Lage des Gleichgewichts von Gleichung (17) keine fundierten Angaben gemacht werden können. Ein zusätzlicher Beweis ist das ^{11}B-Spektrum, das nur ein Signal bei δ = -27,9 ppm aufweist, und das dem $B(NMe_2)_2Cl$ zugeschrieben werden muß.

11) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Dimethyl-dichlor-silan

Eine Aussage über die Umsetzung zwischen $B(NMe_2)_3$ und Me_2SiCl_2 ist nur auf Grund der Protonenresonanzspektroskopie möglich.
Hier zeigt das ^1H-NMR-Spektrum, daß die Reaktion nach Gleichung (18)

$$B(NMe_2)_3 + Me_2SiCl_2 \rightleftharpoons B(NMe_2)_2Cl + Me_2Si(NMe_2)Cl \quad (18)$$

zu einem echten Gleichgewicht führt, denn neben den beiden Signalen der Ausgangsstoffe bei δ = -2,55 ppm ($B(NMe_2)_3$) und bei δ = -0,74 ppm (Me_2SiCl_2) sind drei neue vorhanden, die bei δ = -2,73, δ = -2,50 und δ = -0,40 ppm liegen und deren Flächen sich wie 2 : 1 : 1 verhalten, in Übereinstimmung mit Gleichung (18).

12) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Trimethyl-monochlor-silan

Wie die Aufnahme des Protonenresonanzspektrums einer äquivalenten Mischung aus $B(NMe_2)_3$ und Me_3SiCl bei Zimmertemperatur und bei erhöhter Temperatur zeigt, erfolgt bei dieser Umsetzung keine Reaktion im Sinne von Gleichung (19).

$$B(NMe_2)_3 + Me_3SiCl \not\longrightarrow B(NMe_2)_2Cl + Me_3Si(NMe_2) \qquad (19)$$

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nur die beiden Signale der Ausgangsstoffe $B(NMe_2)_3$ und Me_3SiCl bei $\delta = -2{,}55$ ppm und bei $\delta = -0{,}38$ ppm in unveränderter Lage zum Standard Tetramethylsilan (TMS).

Das Trimethyl-monochlor-silan ist eine zu schwache Lewis-Säure, um mit der starken Base $B(NMe_2)_3$ zu reagieren.
Wie diese Versuchsreihe zeigt, nimmt die Lewis-Acidität der Chlorsilane in der Reihe $SiCl_4 > MeSiCl_3 > Me_2SiCl_2 > Me_3SiCl$ stark ab.

13) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Zinntetrachlorid

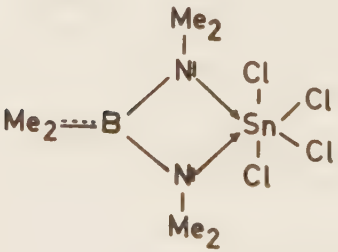
Versetzt man eine Lösung von $B(NMe_2)_3$ in abs. Pentan tropfenweise mit einer Lösung von $SnCl_4$ in abs. Pentan, so

resultiert ein weißer Niederschlag, der sich beim Arbeiten im Molverhältnis 1 : 1 praktisch quantitativ bildet. Dabei findet Reaktion nach Gleichung (20) statt.

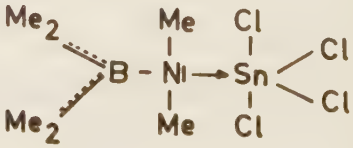
$$B(NMe_2)_3 + SnCl_4 \longrightarrow B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4 \qquad (20)$$

Das Addukt $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 136°C unter Zersetzung. Die Unlöslichkeit in Paraffinkohlenwasserstoffen und Benzol läßt auf einen polaren Aufbau des Addukts schließen.

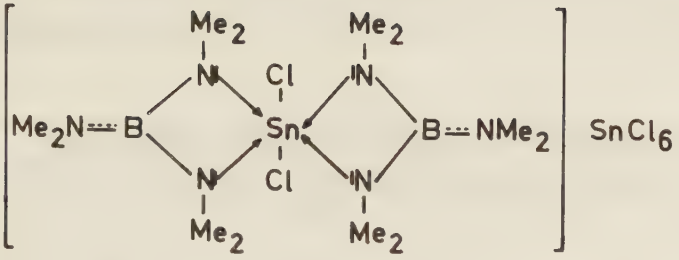
Da sich diese Verbindung auch bei $B(NMe_2)_3$- und $SnCl_4$-Überschuß - das Molverhältnis $B(NMe_2)_3$: $SnCl_4$ wurde von 2 : 1 - 1 : 4 variiert - bildet, kann man mit Sicherheit sagen, daß es sich um ein einfaches Addukt handeln muß. Unter Berücksichtigung der für $SnCl_4$-Addukte häufig anzutreffenden Koordinationszahl 6 kann Strukturvorschlag IX diskutiert werden:



IX



X



XI

Für das cis-konfigurierte Molekül ist ein hohes Dipolmoment zu erwarten, das die Unlöslichkeit der Verbindung in unpolaren Medien verständlich werden läßt. Allerdings läßt sich Struktur XI nicht eindeutig ausschließen, es sei denn, man findet eine überzeugende Erklärung für die Bildung bei $B(NMe_2)_3$-Überschuß. Andererseits folgt aus IX zwanglos, daß keine weitere Reaktion mit $SnCl_4$-Überschuß stattfindet, da diese nur unter Ablösung von Cl als $SnCl_6^{2-}$ oder unter Öffnung der Sn-N-Bindung ablaufen könnte. Sowohl aus sterischen wie elektronischen Gründen steht die noch "freie" Me_2N-Gruppe in IX einem weiteren elektrophilen Angriff nicht zur Verfügung. Durch die Koordination zweier Me_2N-Gruppen an das Zinnatom muß die restliche B-N-Bindung eine wesentliche Verstärkung der B-N-π-Bindung erfahren, so daß dieses N-Atom stark an Basizität verliert. Diese Verstärkung muß sich in der Erhöhung der B-N-Valenzfrequenz gegenüber

$B(NMe_2)_3$ ausdrücken. Dies ist in der Tat der Fall, wie die weiter unten folgende Diskussion der IR-Spektren zeigt.

III. Das Verhalten von Bis(dimethylamino)-borchlorid gegenüber Tetrachlorkohlenstoff und Zinntetrachlorid

1) Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff

Löst man $B(NMe_2)_2Cl$ in einem Überschuß an abs. CCl_4, so färbt sich die Lösung nach einigen Tagen bräunlich. Gleichzeitig bilden sich große, wasserklare Kristalle, deren Cl-Analyse dimerem $B(NMe_2)Cl_2$ entspricht.
Nach dem Abfritten kann aus der Lösung überschüssiges CCl_4 und $B(NMe_2)_2Cl$ durch Destillation abgetrennt werden. Aus dem hinterbleibenden Rückstand lassen sich durch Zugabe von abs. Acetonitril farblose Kristalle in geringer Ausbeute erhalten.
D.p.: 160°C

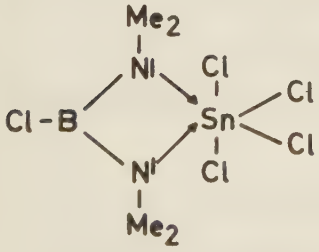
Das ^{11}B-Spektrum der Mischung aus $B(NMe_2)_2Cl$ und CCl_4 zeigt neben dem Signal des $B(NMe_2)_2Cl$ bei δ = -28,4 ppm, ein zweites bei δ = -9,7 ppm, das auch bei der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit CCl_4 auftritt.

2) Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit Zinntetrachlorid

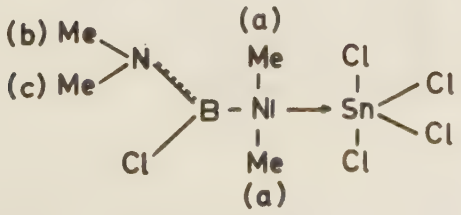
Führt man die Umsetzung von $SnCl_4$ nicht mit $B(NMe_2)_3$ sondern mit dem schwächer basischen $ClB(NMe_2)_2$ durch, so fällt aus Pentan wiederum unabhängig vom eingesetzten Molverhältnis der Reaktanden ein 1 : 1-Addukt aus. Danach findet Reaktion nach Gleichung (21) statt:

$$ClB(NMe_2)_2 + SnCl_4 \longrightarrow ClB(NMe_2)_2 \cdot SnCl_4 \qquad (21)$$

Bei der Umsetzung gemäß (21) erhält man das Addukt in praktisch quantitativer Ausbeute.
In Analogie zu $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ könnte man diese Verbindung, die bezüglich ihrer allgemeinen Eigenschaften dem $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ gleicht, die Struktur XII zuordnen.



XII



XIII

LAPPERT und SRIVASTAVA [31], die diese Verbindung ebenfalls dargestellt haben, bevorzugen auf Grund einer B-N-Valenzschwingung bei $\bar{\nu}$ = 1610 cm^{-1} die Struktur XIII mit fünffach koordiniertem Zinnatom. Eine Entscheidung ließe sich z.B. kernresonanzspektroskopisch fällen, da in XIII drei magnetisch nicht äquivalente Methylgruppen a, b, c zu erwarten sind, während in XII alle äquivalent sind. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung verhindert jedoch die Anwendung dieser Meßmethode.

IV. Das Verhalten von Diphenyl-diäthylamino-boran gegenüber Zinntetrachlorid

Erniedrigt man die Lewis-Basizität des Aminoborans weiter und setzt Diphenyl-diäthylamino-boran in die Reaktion mit Zinntetrachlorid ein, so beobachtet man keine Adduktbildung mehr, d.h. aus Pentanlösung fällt kein Produkt aus. Eine Antwort auf die Frage, ob und in welche Richtung eine Reaktion zwischen $Ph_2BNÄt_2$ und $SnCl_4$ abläuft, kann die Kernresonanzspektroskopie geben.

Während das ^{1}H-NMR-Spektrum von reinem $Ph_2BNÄt_2$ und das der äquimolekularen Mischung aus $Ph_2BNÄt_2$ und $SnCl_4$ praktisch das gleiche Bild zeigen, ist im ^{11}B-Spektrum das Signal des $Ph_2BNÄt_2$ bei δ = -41,6 ppm verschwunden und dafür ein neues bei δ = -55,6 ppm vorhanden.

Danach findet Reaktion nach Gleichung (22) statt [32]:

$$Ph_2BNÄt_2 + SnCl_4 \xrightarrow{20\text{-}60^\circ C} Ph_2BCl + Ät_2NSnCl_3 \qquad (22)$$

Wie die Versuche, das Reaktionsgemisch aus $Ph_2BNÄt_2$ und $SnCl_4$ unter verschiedenen Drucken zu destillieren, zeigen haben wir bei höheren Temperaturen eine partielle Umkehr der Gleichung (22) zu formulieren.

$$Ph_2BNÄt_2 + SnCl_4 \underset{150^\circ C}{\overset{20\text{-}60^\circ C}{\rightleftharpoons}} Ph_2BCl + Ät_2NSnCl_3 \qquad (22a)$$

Das ^{11}B-Spektrum des bei 2 Torr erhaltenen Öls (Sdp. 118 - 120°C, Ölbadtemperatur 150°C) zeigt nämlich neben dem Signal des Ph_2BCl wieder das Signal der Ausgangsverbindung $Ph_2BNÄt_2$ bei δ = -41,4 ppm. Bei 150°C haben wir, wie auch das ^1H-NMR-Spektrum zeigt, ein echtes Gleichgewicht im Sinne von Gleichung (22a) vorliegen.

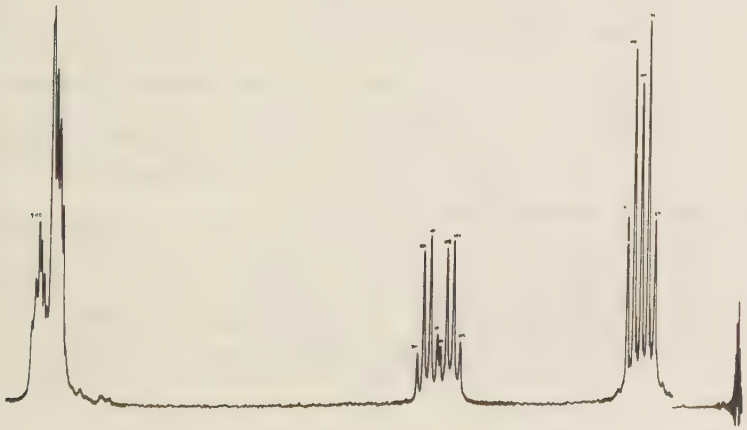


Abb. 3: PMR-Spektrum von $Ph_2BNÄt_2 + SnCl_4$ (1 : 1)

Wie aus den ^{11}B-Spektren der unter verschiedenen anderen Drucken erhaltenen Öle hervorgeht, haben wir oberhalb 150°C noch eine weitere Reaktion zu formulieren, nämlich einen Phenylgruppenaustausch zwischen dem Bor- und dem Zinnatom.

$$Ph_2BNÄt_2 + SnCl_4 \longrightarrow PhB(NÄt_2)Cl + PhSnCl_3 \qquad (23)$$

Die ^{11}B-Spektren der bei einer Ölbadtemperatur 150°C gewonnenen Öle (Sdp. 138 - 140°C, 18 mm Hg; 85 - 89°C, 0,5 mm Hg) zeigen jeweils ein Hauptsignal bei δ = -37,1 ppm und δ = -39,2 ppm. Aus dem Auftreten von Schultern an diesen Signalen kann man ersehen, daß bei hohen Temperaturen Nebenreaktionen auftreten.

In einem Fall ist es allerdings gelungen ein ^{11}B-Spektrum zu erhalten, das nur ein Signal bei δ = -37,8 ppm aufweist, welches dem $PhB(NÄt_2)Cl$ zugeschrieben werden kann.

Die Umsetzung von Diphenyl-N-diäthylamino-boran mit Zinntetrachlorid verläuft bei Zimmertemperatur und bis zu 60°C ohne Nebenreaktion nach Gleichung (22). Bei höherer Temperatur (ca. 150°C) führt die Reaktion zu einem Gleichgewicht im Sinne von Gleichung (22a). Oberhalb 150°C müssen wir einen Phenylgruppenaustausch nach Gleichung (23) formulieren, der aber nicht ohne Nebenreaktionen abläuft.
In der Reihe $B(NMe_2)_3$, $ClB(NMe_2)_2$, $Ph_2BNÄt_2$ findet man also die erwartete Basizitätsabnahme gegenüber der Lewis-Säure $SnCl_4$.

V. Das Verhalten von Tris(dimethylamino)-boran gegenüber Chloriden von Übergangsmetallen

Innerhalb der Reihe der Übergangsmetallchloride läßt sich die Lewis-Acidität durch Vorgabe der Oxydationsstufe des betreffenden Elements variieren. Vergleichende Untersuchungen über Akzeptoreigenschaften liegen jedoch noch kaum vor. Nachstehend wird über die Einwirkung von $B(NMe_2)_3$ auf $TiCl_4$, VCl_3, $VOCl_3$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ sowie $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und $HgCl_2$ berichtet.

1) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Titan(IV)-chlorid

Bei der mehrmals durchgeführten Reaktion von $B(NMe_2)_3$ mit $TiCl_4$ konnte in einem Falle ein einheitliches, gelbbraunes Festprodukt isoliert werden. Die kristalline, sehr hygroskopische Substanz hatte die Zusammensetzung eines einfachen 1 : 1-Adduktes:

$$B(NMe_2)_3 + TiCl_4 \longrightarrow B(NMe_2)_3 \cdot TiCl_4 \qquad (24)$$

Bei der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $TiCl_4$ entsteht also formal ein Addukt, das dem $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ gleicht. Berücksichtigt man die bei Ti(IV) bevorzugte Koordinationszahl 6, so kann man dem Addukt eine Struktur zuordnen, die der

Struktur IX analog ist.
In den anderen Versuchen löste sich das zunächst ausfallende Produkt wieder auf. Da im Rahmen dieser Arbeit nur das Addukt interessierte, wurden die Nebenreaktionen nicht näher untersucht.

Daß bei der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $TiCl_4$ eine Reihe von Nebenreaktionen auftritt (vor allem bei $TiCl_4$ -Vorgabe und -Überschuß) ist offensichtlich, denn ein Farbwechsel in der Mischung von Blau nach Grün läßt auf die Entstehung von Verbindungen des Titans mit verschiedenen Wertigkeitsstufen schließen.

KYKER und SCHRAMM [33] fanden dagegen bei der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit $TiCl_4$ vier Reaktionsprodukte, nämlich $B(NMe_2)_2Cl$, $B(NMe_2)Cl_2$, $(Me_2N)_2TiCl_2$ und Me_2NTiCl_3.

2) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Chloriden des V, Cr, Fe und Co

$VOCl_3$, das mit $TiCl_4$ vergleichbar ist, verhält sich gegenüber $B(NMe_2)_3$ erwartungsgemäß ähnlich. Nach Gleichung (25)

$$B(NMe_2)_3 + VOCl_3 \longrightarrow B(NMe_2)_3 \cdot VOCl_3 \qquad (25)$$

resultiert ein gelbes Addukt, das sich bei ca. 80°C zersetzt.

Diese Verbindung wurde auch von LAPPERT und SRIVASTAVA [31] synthetisiert.

Obgleich $FeCl_3$ nur als mittelstarke Lewis-Säure gelten kann, da es in unpolaren Agenzien meist als Fe_2Cl_6 gelöst vorliegt, reagiert es mit $B(NMe_2)_3$ in Chloroform leicht bei Raumtemperatur. Dabei findet Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2 nach Gleichung (26) statt:

$$B(NMe_2)_3 + 2\ FeCl_3 \longrightarrow B(NMe_2)_3 \cdot 2\ FeCl_3 \qquad (26)$$

Das Produkt bildet sich in praktisch quantitativer Ausbeute unabhängig vom Molverhältnis der Reaktionspartner.

Findet man bei der Reaktion von $B(NMe_2)_3$ mit $FeCl_3$ eine vom "üblichen" 1 : 1-Verhältnis abweichende Stöchiometrie, so setzen sich VCl_3, $CrCl_3$, $FeCl_2$ und $CoCl_2$ in Tetrahydrofuran nicht mit $B(NMe_2)_3$ um. Das bedeutet, daß wegen des Ausbleibens einer Reaktion nach Gleichung (27), Tetrahydrofuran gegenüber diesen Metallchloriden eine stärkere Base als $B(NMe_2)_3$ ist.

$$VCl_3 \cdot 3\ THF + B(NMe_2)_3 \longleftarrow B(NMe_2)_3 \cdot VCl_3 + 3\ THF \qquad (27)$$

Dies ist im Hinblick auf die "harten" Eigenschaften der beteiligten Basen erstaunlich und vor allem den sterischen Problemen zuzuschreiben, die bei der Bildung von Verbindungen wie $VCl_3 \cdot 3\ B(NMe_2)_3$ zu erwarten sind.

3) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit den Chloriden der Elemente Zn, Cd und Hg

In der Reihe $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und $HgCl_2$ nimmt die "Weichheit" der Säurewirkung zu, d.h. im Sinne der CHATT-AHRLAND-Definition [34] liegt ein Übergang von einer reinen "a"-Säure (harte Säure, $ZnCl_2$) zu einer typischen "b"-Säure ($HgCl_2$) vor. Dabei soll aber darauf hingewiesen werden, daß gerade Hg-Salze eine ausgesprochen starke Tendenz zur Komplexbildung mit Stickstoffbasen haben. Man konnte auf Grund dieser Überlegung erwarten, daß alle drei Halogenide mit Tris(dimethylamino)-boran reagieren würden.

Bringt man $ZnCl_2$, $CdCl_2$ oder $HgCl_2$ in Ätherlösung mit $B(NMe_2)_3$ zur Umsetzung, so fallen farblose, kristalline Niederschläge aus, die sich nach Gleichung (28) bilden.

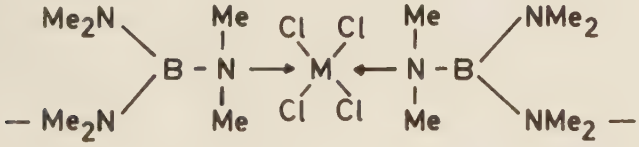
$$B(NMe_2)_3 + ECl_2 \longrightarrow B(NMe_2)_3 \cdot ECl_2 \qquad (28)$$

(E = Zn, Cd, Hg)

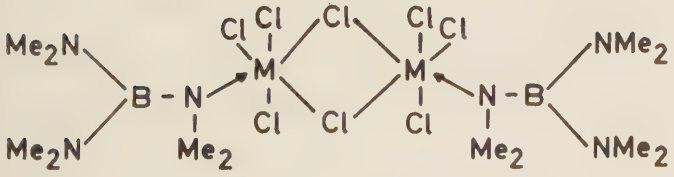
Von diesen 1 : 1-Addukten ist $B(NMe_2)_3 \cdot ZnCl_2$ außerordentlich hygroskopisch, so daß keine IR-Aufnahme gelang, die neben starken NH- nicht auch OH-Banden zeigte. Auch das $CdCl_2$-Addukt ist noch hygroskopisch, wenngleich weniger empfindlich als $B(NMe_2)_3 \cdot ZnCl_2$. Das auch von LAPPERT und SRIVASTAVA [31] beschriebene $B(NMe_2)_3 \cdot HgCl_2$ ist das unempfindlichste Produkt dieser Reihe.

VI. Zur Strukturfrage der $B(NMe_2)_3$-Addukte mit Metallchloriden

Unter der nicht streng beweisbaren Annahme, daß die oben beschriebenen Verbindungen Addukte sind, d.h. die Basenkomponente in den Koordinationsverbindungen intakt vorliegt, sind zusätzlich zu den Strukturen IX bis XIII auch die Möglichkeiten XIV und XV zu diskutieren, d.h. die Bildung von Koordinationspolymeren z.B. des Typs XIV oder auch von chlor-verbrückten Dimeren vom Typ XV.



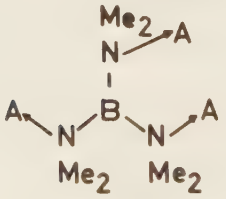
XIV



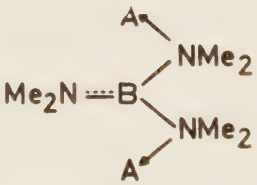
XV

Die Unlöslichkeit der isolierten Addukte in unpolaren, sauerstoff- und stickstoff-freien Lösungsmitteln wie Benzol vereitelte die Entscheidung zugunsten monomerer oder dimerer

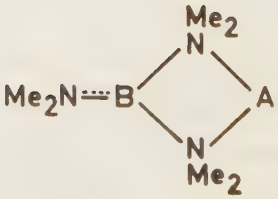
Addukte. Da stärker basische Lösungsmittel wie Dioxan oder Pyridin mit den Addukten reagierten, war die Ermittlung der Molmasse in diesen Lösungsmitteln unmöglich. Damit schied dieses Verfahren aus, einige der Strukturen aus der Diskussion zu eliminieren. Weiter konnte aus den gleichen Gründen auch die Protonen- und ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie nicht als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung eingesetzt werden, obgleich gerade Informationen dieser Methode besonders wertvoll gewesen wären. Somit verblieb nur die IR-Spektroskopie, um zu Aussagen über die Struktur der Addukte zu gelangen. Nimmt man an, daß über die Koordination der N-Atome die Adduktbildung mit einem Akzeptor A erfolgt, so sind folgende Grenzfälle möglich:



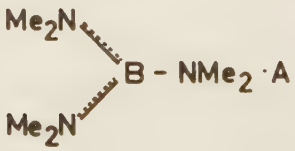
XVI



XVII

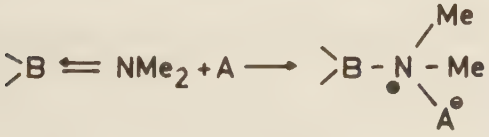


XVIII

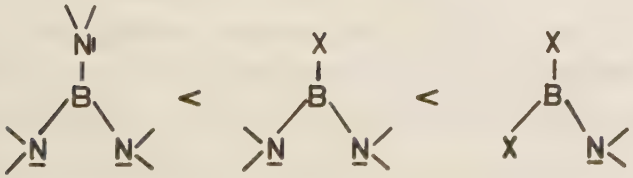


XIX

Von diesen kann, vorausgesetzt daß keine Koordinationspolymeren vorliegen, in denen alle drei N-Atome des $B(NMe_2)_3$ tätig werden, Struktur XVI auf Grund der Stöchiometrie ausgeschlossen werden. Als Maß für die Beanspruchung der N-Atome im $B(NMe_2)_3$ kann man die B-N-Valenzschwingung (um 1500 cm^{-1}) werten. Diese ist aber keine charakteristische Schwingung, da sie stark mit gleichartigen NC-Schwingungen gekoppelt ist. Diese Kopplung dürfte aber zum Teil aufgehoben werden, wenn die sp^2-hybridisierten N-Atome der Aminoborane durch Anlagerung an eine Lewis-Säure sp^3-Konfiguration annehmen. Dabei verliert die B-N-Bindung ihren Mehrfachbindungsanteil, was eine starke Verschiebung der B-N-Valenzfrequenz zu kleineren Wellenzahlen zur Folge haben muß.



Andererseits werden unbeanspruchte B-N-Bindungen verstärkt, da in der Reihe



bekanntlich die B-N-Kraftkonstante zunimmt, entsprechend einem Anwachsen der formalen B-N-Bindungsordnung von 1,33 im $B(NMe_2)_3$ auf 2 in X_2BNMe_2. Diese Annahme gilt jedoch nur, wenn die B-X-Bindungen ihrerseits reine σ-Bindungen darstellen. Somit sollte die B-N-Valenzschwingung in den untersuchten Komplexen einige Aussagen zu ihrer Struktur geben.

Bei der im folgenden der Einfachheit halber immer mit ν(BN) bezeichneten Bande handelt es sich nicht um eine reine B-N-Valenzschwingung, sondern um eine mit dem B-N-C-System gekoppelte Schwingung. Da diese Bande (um 1500 cm^{-1}) empfindlich auf Veränderungen am B-N-System reagiert, an Intensität und $^{11}B/^{10}B$-Isotopenaufspaltung leicht erkennbar ist, wird sie bei den einzelnen Addukten und freien Aminoboranen angegeben.

In der nachstehenden Tabelle sind die interessierenden B-N-Valenzschwingungen aufgeführt.

Es soll erwähnt werden, daß die schwingungsspektroskopischen Probleme weitaus größer sind, als sie in der stark vereinfachten Darstellung von Tabelle 1 wiedergegeben sind. Durch die Adduktbildung geht die hohe Symmetrie des $B(NMe_2)_3$ (D_3) verloren, sinkt mindestens auf C_{2V}, wahrscheinlich auf C_s bzw. C_1, wodurch an Stelle einer einzigen B-N-Valenzschwingung insgesamt 3 IR-aktiv werden. Davon haben auf jeden Fall 2 symmetrischen Charakter. Die in Tabelle 1 aufgeführten Absorptionsmaxima beziehen sich nur auf die B-N-Valenzschwingung mit asymmetrischem Charakter.

Der für die Strukturaussagen der Metallchlorid-$B(NMe_2)_3$-Addukte spektroskopisch eigentlich ergiebige Bereich ist der unterhalb 400 cm^{-1}, in dem die Metall-Chlor-Schwingungen zu beobachten sind. Er stand jedoch zur Zeit der Ausführung dieser Arbeit experimentell nicht zur Verfügung.

Tabelle 1: Angabe der B-N-Frequenzen einiger Aminoborane bzw. einiger Aminoboran-Metallchlorid-Komplexe

Komplex	νBN(cm^{-1})	Aminoboran	νBN(cm^{-1})
$B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$	1557	$B(NMe_2)_3$	1504
$(Me_2N)_2BCl \cdot SnCl_4$	1610	$B(NMe_2)_2Cl$	1528
$B(NMe_2)_3 \cdot TiCl_4$	1556	$(Me_2N)_2BCN$	1536
$B(NMe_2)_3 \cdot 2\ FeCl_3$	1577	$B(NÄt_2)_3$	1476
$B(NMe_2)_3 \cdot CdCl_2$	1555	$(Ät_2N)_2BCl$	1514
$B(NMe_2)_3 \cdot HgCl_2$	1572		

Man sieht, daß in allen $B(NMe_2)_3$-Addukten die B-N-Valenzfrequenz zwar meist an Intensität verloren hat, jedoch bei höheren Wellenzahlen liegt. In allen Fällen liegt νBN höher als in der Ausgangsbase. Dies steht nur im Einklang mit Konfigurationen vom Typ XVII - XIX. Nimmt man die B-N-Frequenz in Bis(dimethylamino)-boranen $(Me_2N)_2BX$ [23,35] als Maß, die je nach X zwischen 1504 cm^{-1} und 1541 cm^{-1} liegt, so würde man nur dem $TiCl_4$-Addukt eine X analoge Struktur zuerkennen.

Da BN in Me_2BNMe_2 bei 1523 cm^{-1}, in $ClB(NMe_2)_2$ bei 1528 cm^{-1} zugeordnet wird, können Frequenzen die >1540 cm^{-1} vor allem der Gruppierung $Me_2N \cdots B(N^+Me_2)_2$, also Strukturen vom Typ XVIII oder XVII zugeordnet werden. Nur für $B(NMe_2)_3 \cdot 2\ FeCl_3$ käme davon Struktur XVII in Frage.

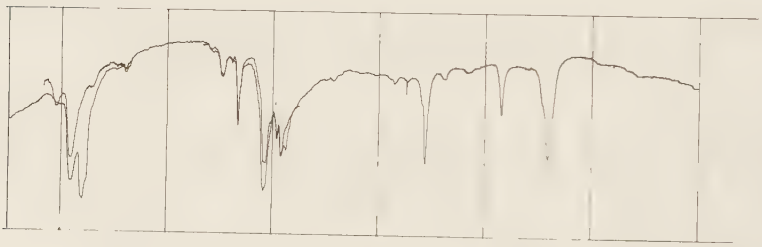


Abb. 4: IR-Spektrum von $B(NMe_2)_3 \cdot 2\ FeCl_3$

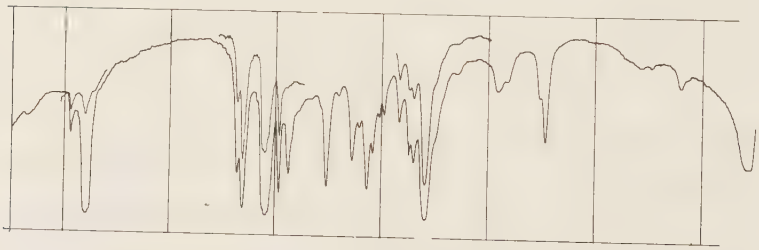


Abb. 5: IR-Spektrum von $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$

Während für $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ und $B(NMe_2)_3 \cdot CdCl_2$ auch eine Struktur vom Typ XIX nicht völlig ausgeschlossen scheint, muß $B(NMe_2)_3 \cdot HgCl_2$ Struktur XVIII oder eine der Struktur XIV

analoge besitzen. Anders ist die für B-N-Valenzschwingungen sehr hohe Valenzschwingungsfrequenz nicht erklärlich.

LAPPERT und SRIVASTAVA [31] nehmen auf Grund der sehr hohen B-N-Valenzfrequenz in $(Me_2N)_2BCl \cdot SnCl_4$ an, daß eine Struktur XIII vorliegt und schließen daraus indirekt, daß auch in $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ das Zinnatom nur die Koordinationszahl 5 besitzt, d.h. Struktur X vorliegt. Diese Deutung erscheint einleuchtend, wenngleich sie naturgemäß nicht beweisend ist [24]. Auf diesem Argument aufbauend folgt, daß in $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ mit Sicherheit ein echtes Säure-Base-Addukt vorliegt und keine Umlagerung nach (29) erfolgt ist.

$$B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4 \longrightarrow Cl(BNMe_2)_2 \cdot Me_2NSnCl_3 \qquad (29)$$

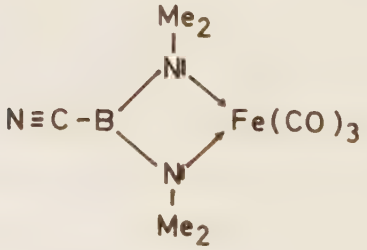
Eine derartige Umlagerung müßte sich in einer entsprechend hohen B-N-Frequenz zeigen, was aber nicht der Fall ist. Andererseits sollte man aber nicht außer Acht lassen, daß die sehr hohe B-N-Valenzfrequenz von $ClB(NMe_2)_2 \cdot SnCl_4$ vielleicht nicht die Folge einer Struktur XIII ist, sondern die eines Kations $(B(NMe_2)_2)^+$ entsprechend der Struktur $(B(NMe_2)_2)^+(SnCl_5)^-$.

Aus diesen Argumenten wird ersichtlich, daß der zur Verfügung stehende Bereich der IR-Spektren alleine nicht geeignet ist, die Strukturen der isolierten Addukte einwandfrei sicherzustellen.

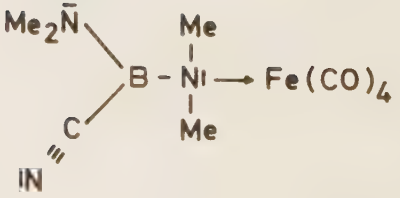
Hinzu kommt noch, daß das Bild durch B-N-Spaltungsreaktionen noch weiter kompliziert werden kann, Reaktionen, die vor kurzem im System $PhB(NMe_2)_2/SnCl_4$ aufgefunden wurden [39].

VII. Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borcyanid mit Eisenpentacarbonyl

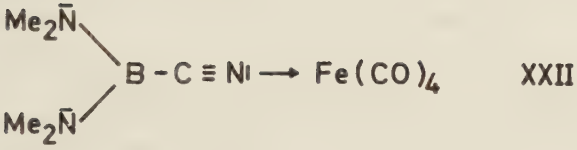
Im Bis(dimethylamino)-borcyanid liegt ein System vor, daß auf Grund seiner freien Elektronenpaare an benachbarten Atomgruppen prinzipiell auf dreierlei Weise als Ligand an Metallkomplexen fungieren kann.
Bis(dimethylamino)-borcyanid kann einmal durch die beiden Dimethylaminogruppen als zweizähniger Ligand, zum andern aber entweder durch eine Dimethylaminogruppe oder über die Cyanogruppe als einzähniger Ligand reagieren.



XX



XXI



XXII

Bei der Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borcyanid mit Eisenpentacarbonyl, die um eine Bildung von Eisen-enneacarbonyl zu vermeiden am besten in einer verdunkelten Apparatur durchgeführt wird, entsteht bei Zimmertemperatur langsam CO. Durch Erwärmen auf 40°C wird die Gasentwicklung beschleunigt und kommt nach einigen Tagen zum Stillstand. Die Reaktion zwischen $(Me_2N)_2BCN$ und $Fe(CO)_5$ liefert mit einer Ausbeute von 65 % die hellgelbe, kristalline Verbindung $(Me_2N)_2BCN{-}Fe(CO)_4$, die sich am Licht langsam unter Dunkelfärbung zersetzt.

Die freigesetzte, auf diese Ausbeute bezogene, CO-Menge konnte quantitativ bestimmt werden. Die entsprechenden Mengen an nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen konnten zurückgewonnen werden.

Auf Grund folgender Befunde muß angenommen werden, daß das Bis(dimethylamino)-borcyanid über die Cyanogruppe an das Eisen gebunden ist.

Im Protonenkernresonanzspektrum ist nur ein Signal bei δ = -2,41 ppm ($(Me_2N)_2BCN$ δ = -2,51 ppm) vorhanden, was mit Struktur XXI nicht in Einklang zu bringen ist.

Die analytischen Daten und die aufgefangene CO-Menge schließen Struktur XX aus.

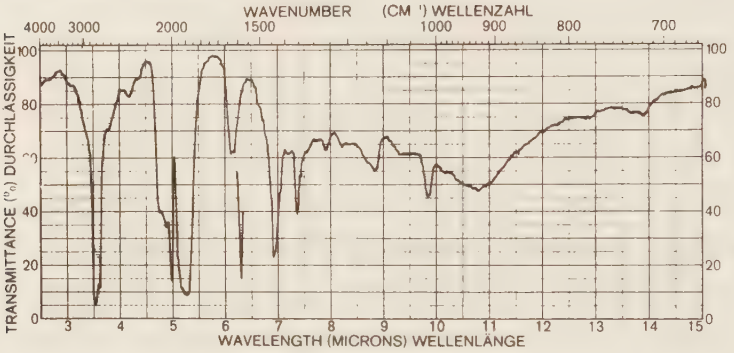


Abb. 6: IR-Spektrum von $(Me_2N)_2BCN \cdot Fe(CO)_4$

Neben dem H-NMR- stimmt auch das IR-Spektrum mit Struktur XXII gut überein. In allen Verbindungen der allgemeinen Formel $Fe(CO)_4 \cdot L$ (L = Ligand; Symmetrie C_{4v}) finden sich im IR-Spektrum drei charakteristische CO-Banden im Bereich von 2000 cm^{-1}.

Mit der beschriebenen Verbindung verwandt ist das von SCHUBERT und SHELINE [36] dargestellte $Fe(CO)_4NCCH{=}CH_2$, das im IR-Spektrum drei Banden bei 2063, 1979 und 1961 cm^{-1} aufweist.

Die für $(Me_2N)_2BCNFe(CO)_4$ gefundenen IR-Daten 2080, 2040 und 1930 cm^{-1} stimmen daher mit einer Struktur nach XXII überein. Eine bei 2140 cm^{-1} auftretende verhältnismäßig intensive Schulter kann der C N-Valenzschwingung zugeordnet werden. Erfahrungsgemäß verändert diese Schwingung ihre Lage bei

Koordination am N-Atom nur unwesentlich (vergl. die Verhältnisse bei CH_3-CN/ $CH_3CN \cdot SbCl_5$ oder $SnCl_4 \cdot 2\ CH_3CN$) [55]. In der Bande bei 1640 cm^{-1} ist möglicherweise die $_{as}BN_2$-Schwingung wiederzuerkennen. Die Donorstärke eines Substituenten in Metallcarbonylen hat einen großen Einfluß auf die Lage der νCO-Schwingung im IR-Spektrum.

Zunehmende Negativierung des Metallatoms durch den Liganden führt zu einer langwelligen Verschiebung der CO-Valenzschwingungen.

Vergleicht man neben der Anzahl der CO-Banden auch deren Lage mit durch Stickstoffbasen substituierten Eisencarbonylen, so stellt man fest, daß sie bei erheblich höheren Frequenzen erscheinen. Die Gegenüberstellung des $(Me_2N)_2BCNFe(CO)_4$ mit einer Reihe von Komplexen des Typs $Fe(CO)_4L$ macht dies deutlich.

Tabelle 2: Carbonyl-Frequenzen von $Fe(CO)_4L$-Molekülen

Ligand	Lsgm.	ν CO(cm^{-1})		
Methylisonitril [37]	Chloroform	2072 m	1996 m	1967 s
Pyridin	Hexan	2055 m	1968 m	1942 s
α-Picolin	"	2056 m	1966 m	1940 s
Acetonitril	"	2064 m	1976 m	1959 s
Benzonitril	"	2064 m	1978 m	1960 s
Piperidin	"	2049 m	1959 m	1930 s
Pyrrolidin	"	2054 m	1964 m	1933 s
$Fe(CO)_4NCCH{=}CH_2$	"	2063 m	1979 m	1961 s
$Fe(CO)_4NCB(NMe_2)_2$	Nujol	2080 m	2040 m	1930 s

Dieser auffällige Unterschied im IR-Spektrum spricht für einen sehr starken induktiven Effekt des Bis(dimethylamino)-borcyanids.
Nach M. BIGORGNE [38] stehen CO und induktiver Effekt von X in Verbindungen $M(CO)_{X-n}(EX_m)_n$ in linearem Zusammenhang. Das bedeutet für die vorliegende Verbindung, daß der induktive Effekt des $(Me_2N)_2BCN$ diejenigen der Substituenten in Tabelle 2 übertrifft.

Eine zusätzliche Information über die Struktur der Verbindung $Fe(CO)_4NCB(NMe_2)_3$ kann die Mößbauer-Spektroskopie liefern. Die Quadrupolaufspaltung sollte im Falle dieser Verbindung auf Grund des größeren Anisotropie-Effektes einen höheren Wert zeigen als beim $Fe(CO)_5$ (= 2,53 $\frac{mm}{sec}$).

III. Das Verhalten der Lewis-Säure Tributylboran gegenüber Aminoverbindungen

1) Umsetzung von Tributylbor mit Tris(dimethylamino)-alan

Die bereits von J.K. RUFF [40] beschriebene Reaktion, wonach $Al(NMe_2)_3$ und BBu_3 nach Gleichung (30)

$$Al(NMe_2)_3 + Bu_3B \longrightarrow Bu_2BNMe_2 + BuAl(NMe_2)_2 \qquad (30)$$

reagieren und dabei in sehr guter Ausbeute Bu_2BNMe_2 gebildet wird, wurde nachgearbeitet und die Umsetzung durch Aufnahme von ^{11}B-Kernresonanzspektren verfolgt.

Wie aus den ^{11}B-Spektren eindeutig hervorgeht, entsteht bei Zimmertemperatur nur 14,7 % Bu_2BNMe_2. Nach längerem Erwärmen der Mischung auf 60°C ist im ^{11}B-Spektrum das Signal des Bu_3B bei δ = -84,3 ppm nicht mehr vorhanden. Neben dem Signal des Bu_2BNMe_2 bei δ = -45,4 ppm (79,9 %) ist ein zweites Signal bei δ = -33,9 ppm vorhanden, dessen Anteil 20,1 % beträgt.

2) Umsetzung von Tributylbor mit Monomethyl-tris-(dimethylamino)-silan

Mischt man $MeSi(NMe_2)_3$ und Bu_3B ohne Lösungsmittel unter Stickstoff-Atmosphäre, so findet, wie aus den ^{11}B-Spektren

hervorgeht, bei Zimmertemperatur bis zu 100°C praktisch keine Umsetzung statt. Da es nicht möglich ist, die beiden Ausgangsverbindungen durch Destillation zurückzugewinnen wird angenommen, daß bei höherer Temperatur eine Addukt-bildung zwischen $MeSi(NMe_2)_3$ und Bu_3B erfolgt. Erst durch Thermolyse des intermediär gebildeten Adduktes erhält man quantitativ Bu_2BNMe_2, wie sich an Hand der ^{11}B-Kernresonanz-spektren zeigen läßt.

3) Umsetzung von Tributylbor mit Dimethyl-bis(dimethylamino)-silan

Wie sich nur auf Grund der ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie zeigen läßt, findet zwischen $Me_2Si(NMe_2)_2$ und Bu_3B bei Zimmertemperatur keine und durch längeres Erhitzen auf 100°C nur minimale Reaktion statt.

Durch Destillation der äquimolekularen Mischung und anschließende Redestillation läßt sich sehr reines Bu_2BNMe_2 erhalten. Sdp. 91 - 93°C, 17 mm Hg.

Das ^{11}B-Spektrum dieser Fraktion zeigt nur ein Signal bei δ = -45,1 ppm. Das H-NMR-Spektrum zeigt neben den breiten Signalen der Butylprotonen ein scharfes Signal bei δ = -2,53 ppm. Neben Bu_2BNMe_2, das sich gut abtrennen läßt, entstehen bei der Thermolyse drei weitere Borverbindungen, deren ^{11}B-Signale bei δ = -7,54 ppm und δ = -2,51 ppm

(Frakt. 160 - 193°C), sowie bei δ = -32,1 ppm (Rückstand) liegen.

4) Umsetzung von Tributylbor mit Trimethyl-dimethylamino-silan

Bei Zimmertemperatur reagieren Bu_3B und Me_3SiNMe_2 nicht miteinander. Nach Erhitzen auf 100°C ist der Umsatz größer als in den unter 3) und 4) beschriebenen Beispielen dieser Reihe.

Die Destillation des Reaktionsgemisches liefert hier nur eine exakte Fraktion, Sdp. 97 - 98°C, 18 mm Hg.
Das ^{11}B-Kernresonanzspektrum dieser Fraktion zeigt nur ein Signal bei δ = -45,5 ppm, das eindeutig dem Bu_2BNMe_2 zugeordnet werden muß.

Das H-NMR-Spektrum des Rückstandes dieser Destillation zeigt neben den breiten Signalen der Butylprotonen nur ein einziges Signal bei δ = -0,17 ppm, während das ^{11}B-Spektrum keinen Peak mehr aufweist. Diese Tatsachen sind nur mit der Bildung von Me_3SiBu in Einklang zu bringen.

In der Reihe der methylsubstituierten Dimethylamino-silane $MeSi(NMe_2)_3$, $Me_2Si(NMe_2)_2$, $Me_3Si(NMe_2)$ nimmt die Reaktionsfähigkeit gegenüber Bu_3B leicht zu und nur das letzte Glied dieser Reihe reagiert eindeutig und ohne Nebenreaktionen

nach Gleichung (31).

$$Bu_3B + Me_3Si(NMe_2) \xrightarrow{>120^{\circ}C} Bu_2BNMe_2 + Me_3SiBu \qquad (31)$$

5) Umsetzung von Tributylbor mit Monophenyl-tris(dimethylamino)-stannan

Das ^{11}B-Kernresonanzspektrum einer äquimolekularen Mischung aus $PhSn(NMe_2)_3$ und Bu_3B zeigt bei Raumtemperatur und bei 60 - 80°C das gleiche Bild, nämlich nur ein Signal bei δ = -45,3 ppm, das dem Bu_2BNMe_2 zuzuordnen ist.
Bei der Umsetzung von $PhSn(NMe_2)_3$ mit Bu_3B findet eindeutig und quantitativ Reaktion nach Gleichung (32) statt.

$$PhSn(NMe_2)_3 + Bu_3B \longrightarrow Bu_2BNMe_2 + PhSn(NMe_2)_2Bu \qquad (32)$$

6) Umsetzung von Tributylbor mit Dimethyl-bis(diäthylamino)-stannan

Das ^{11}B-Spektrum einer äquimolekularen Mischung aus $Me_2Sn(NÄt_2)_2$ und Bu_3B zeigt nur ein Signal bei δ = -46,8 ppm, das dem $Bu_2B(NÄt_2)$ zugeordnet werden muß.

7) Umsetzung von Tributylbor mit Tris(dimethylamino)-phosphan

Im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ liegt nach H. NÖTH und H.J. VETTER[41] ein System vor, daß durch freie Elektronenpaare an benachbarten Atomen ausgezeichnet ist. Lewis-Säuren können deshalb entweder am Phosphor- oder Stickstoff-Atom elektrophil angreifen. Diese Wahlfreiheit wird beim $P(NMe_2)_3$ durch den Übergang von einem dreibindigem in ein vierbindiges Phosphoratom eingeschränkt, da sich das vierbindige P-Atom durch Ausbildung von $p\pi$-$d\pi$-Bindungen zwischen den freien Elektronenpaaren der N-Atome und den d-Orbitalen des Phosphors stabilisieren kann. Daher sollte sowohl bei Additions- als auch bei Substitutionsreaktionen an $P(NMe_2)_3$ primär vierbindiger Phosphor auftreten.

Mischt man $P(NMe_2)_3$ mit Tributylbor bei Zimmertemperatur im Molverhältnis 1 : 1, so tritt eine geringe Wärmeentwicklung auf. Wie aber das ^{11}B-Spektrum einer entnommenen Probe zeigt, findet bei Raumtemperatur keine erkennbare Reaktion statt.

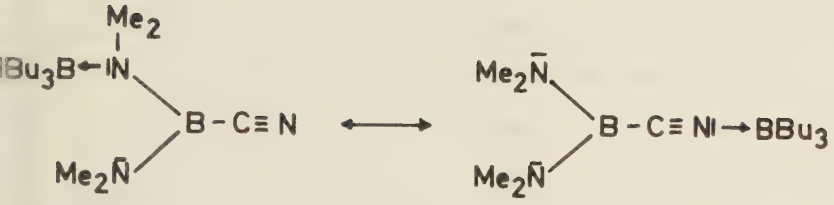
Erhitzt man die Reaktionsmischung einige Tage auf 70°C, so wird sie hellgelb und im ^{11}B-Spektrum ist das Signal des Bu_3B bei δ = -86,4 ppm verschwunden, dafür ist ein neues Signal bei δ = -65,5 ppm vorhanden. Dieses Signal, das auf einer Wechselwirkung zwischen $P(NMe_2)_3$ und Bu_3B vielleicht in Form einer "lockeren" Additionsverbindung beruhen kann,

ändert seine Lage auch beim Erhitzen, wie Messungen bei variabler Temperatur (80, 100 und 110°C) zeigen, praktisch nicht: δ = -63,15 ppm.
Erhitzt man die Lösung weiter, so wird sie bei einer Ölbadtemperatur von 160°C plötzlich grün und gleichzeitig fällt ein goldgelber, kristalliner Niederschlag aus.

Der Stickstoffwert dieses völlig unlöslichen, intensiv nach Phosphan riechenden Niederschlags deutet auf ein Phosphanoxid der allgemeinen Zusammensetzung $(Me_2N)_2POBu$ hin, (Teil C). Aus dem Filtrat dieses Festprodukts konnte Bu_2BNMe_2 durch Destillation erhalten werden und auf Grund seines ^{11}B-Signals bei δ = -45,2 ppm identifiziert werden.

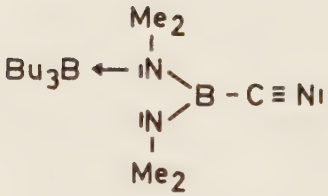
8) Umsetzung von Tributylbor mit Bis(dimethylamino)-borcyanid

Die Lewis-Säure Tributylbor kann am Bis(dimethylamino)-borcyanid entweder am freien Elektronenpaar des Cyanstickstoffatoms oder an einem Dimethylaminstickstoffatom elektrophil angreifen. Welche der beiden Möglichkeiten bevorzugt ist, d.h. ob der Dimethylamin- oder der Cyanstickstoff stärker basisch ist, sollte durch das Experiment zu entscheiden sein.



XXIII XXIV

Mischt man $(Me_2N)_2BCN$ und Bu_3B in äquivalenten Mengen miteinander, so entsteht aus den beiden leichtbeweglichen Flüssigkeiten nach ca. 1 Tag ein farbloses, viskoses Öl. Beobachtet man das ^{11}B-Kernresonanzspektrum dieses Öls, so erkennt man, daß die beiden Signale der Ausgangsverbindungen Bu_3B bei δ = -86,6 ppm und $(Me_2N)_2BCN$ bei δ = -21,0 ppm nicht mehr vorhanden sind. Dagegen treten zwei neue Signale auf, ein scharfes bei δ = -19,9 ppm und ein breiteres bei δ = -11,8 ppm. Aus der geringen Verschiebung des scharfen, intensiven Signals geht hervor, daß sich die elektronische Umgebung des die Cyanogruppe tragenden B-Atoms kaum geändert hat, während die beträchtliche Verschiebung des Bu_3B-Signals von δ = -86,6 ppm nach δ = -11,8 ppm nur mit einer Tetrakoordinierung am Bu_3B zu erklären ist. Die Annahme einer Adduktbildung zwischen Bu_3B und $(Me_2N)_2BCN$ an einem der beiden Aminstickstoffatome



XXIII

wird durch die IR-Spektroskopie bestätigt. Die Lage der CN-Valenzschwingungsbande im Addukt ist die gleiche wie im freien $(Me_2N)_2BCN$ (ν= 2205 cm^{-1}), dagegen ist die Intensität dieser Bande sehr viel stärker als in der Ausgangsverbindung.

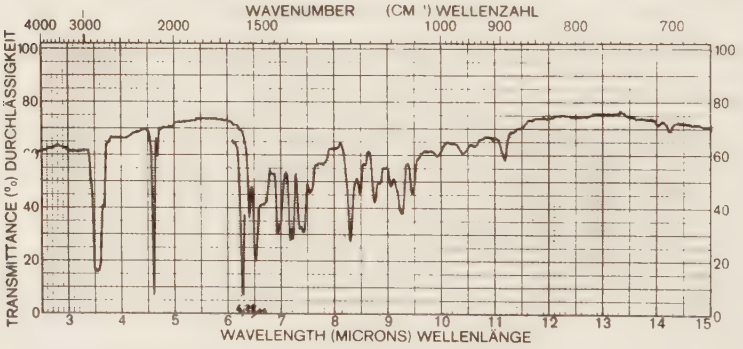


Abb. 7: IR-Spektrum von $(Me_2N)_2BCN$ + Bu_3B (1 : 1)

Es gelingt nicht das Addukt unter schonenden Bedingungen zu destillieren, statt dessen erfolgt Thermolyse. Neben einer Reihe von Zersetzungsprodukten entsteht auch Bu_2BNMe_2, wie sich an Hand der ^{11}B-Spektren zeigen läßt. Die Bildung von Bu_2BNMe_2 mag als zusätzlicher Beweis einer Adduktbildung

zwischen Bu_3B und $(Me_2N)_2BCN$ nach Struktur XXIII gelten, da in dieser Form das Thermolyseprodukt gleichsam vorgebildet ist.

9) Umsetzung von Tributylbor mit Pyridin, Piperidin und Bis(trimethylsilyl)-amin

Pyridin und die stärkere Base Piperidin reagieren mit Tributylbor unter starker Wärmeentwicklung. Die resultierenden Addukte zeigen im ^{11}B-Kernresonanzspektrum Signale, deren Lage tetrakoordinierten Boratomen entspricht.

Pyridin · BBu_3 δ = +1,7 ppm
Piperidin · BBu_3 δ = +1,4 ppm

Während Pyridin und Piperidin mit Tributylbor glatt reagieren, findet zwischen Bis(trimethylsilyl)-amin und Tributylbor keine Reaktion statt, obwohl die Basizität des sekundären Aminstickstoffs ausreichen sollte, um mit der Lewis-Säure Bu_3B zu reagieren. Der Raumbedarf der sperrigen Methylgruppen ist offenbar schon so groß, daß aus sterischen Gründen die Adduktbildung ausbleibt.

Man faßt diesen Effekt häufig unter dem Begriff "sterische Hinderung" zusammen und versteht darunter Systeme, in denen der Kontakt zwischen den Reaktionszentren durch den störenden Einfluß von Gruppen erschwert wird, die an der Reaktion

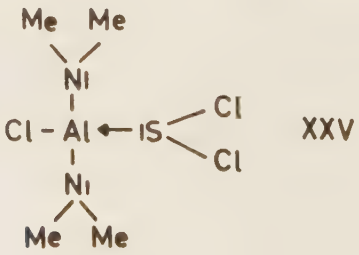
selbst nicht beteiligt sind.
Der Einfluß sterischer Effekte auf Reaktionsgeschwindigkeiten und auf Gleichgewichtslagen wurde besonders eingehend von H.C. BROWN und Mitarbeitern [42,43] untersucht. Browns Schlüsse basieren vor allem auf den Dissoziationskonstanten von Additionsverbindungen zwischen Lewis-Säuren, wie Bortrialkylen und Aminen.

$$R_3N\text{-}BR_3 \rightleftharpoons R_3N + BR_3$$

IX. Das Verhalten der Lewis-Base Tris(dimethylamino)-alan gegenüber Schwefeldichlorid und Tetrachlorkohlenstoff

1) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit Schwefeldichlorid

$Al(NMe_2)_3$ reagiert mit SCl_2 völlig analog der unter II. 1) beschriebenen Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit SCl_2.
Es resultiert schließlich ein schwach gelber Niederschlag, dessen Analysendaten auf ein Addukt der Struktur XXV hindeuten.



XXV

2) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit Tetrachlorkohlenstoff

Das Protonenresonanzspektrum von reinem $Al(NMe_2)_3$ zeigt in Benzol zwei Signale bei δ = -2,74 ppm und bei δ = -2,36 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 1.

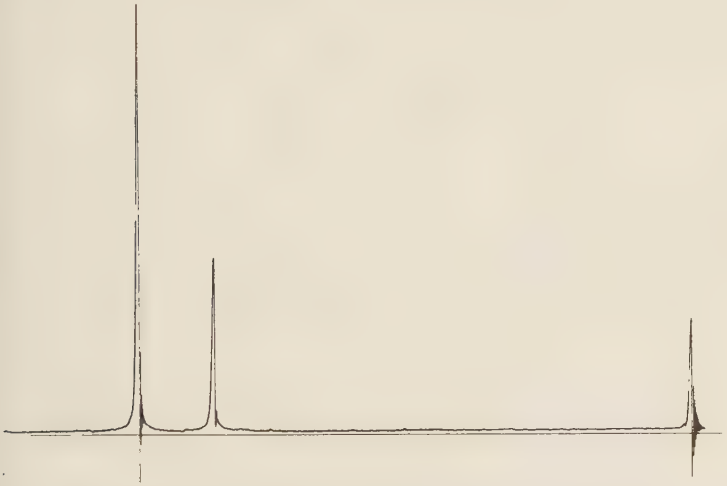
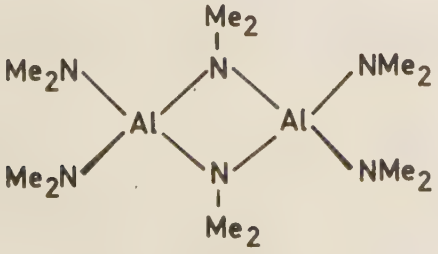


Abb. 8: PMR-Spektrum von $Al(NMe_2)_3$ in Benzol

Deswegen muß für das $Al(NMe_2)_3$ die dimere, zur Symmetriegruppe D_{2h} gehörende Formel geschrieben werden.



XXVI

Löst man dagegen $Al(NMe_2)_3$ in einem kleinen Überschuß abs. CCl_4 und gibt einige Tropfen Benzol als "Locksignal" hinzu, so zeigt das H-NMR-Spektrum 30 Minuten nach dem Zusammengeben der beiden Komponenten neben einer ganzen Reihe kleinerer Signale (δ = -2,02; -2,16; -2,27; -2,81; -3,09; -3,14 ppm) ein intensitätsstarkes Dublett bei δ = -2,53 ppm.

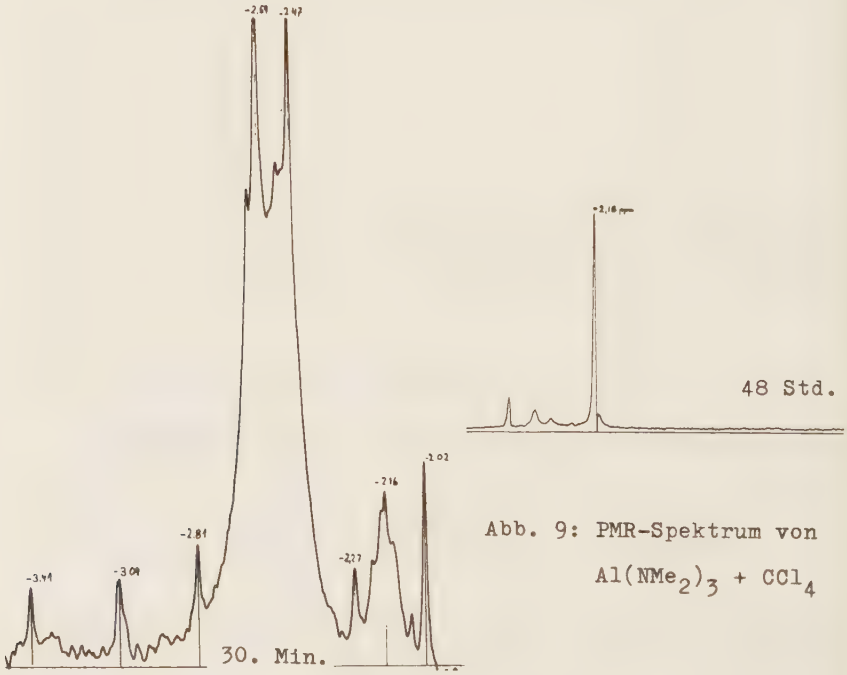
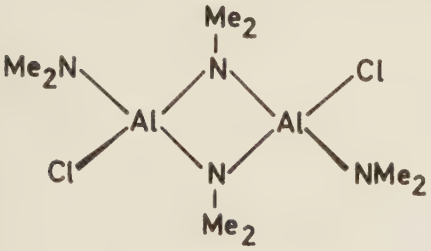


Abb. 9: PMR-Spektrum von $Al(NMe_2)_3$ + CCl_4

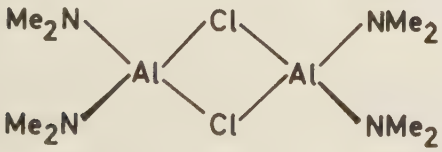
Nach zwei Tagen weist das ^{1}H-Spektrum nur noch ein Singulett bei δ = -2,18 ppm auf (daneben ganz schwach die Signale des Dubletts).

Daraus kann geschlossen werden, daß unmittelbar nach dem Zusammenmischen von $Al(NMe_2)_3$ und CCl_4 ein dimeres Produkt mit endständigen Cl-Atomen entsteht,



XXVII

das sich dann, möglicherweise über eine Struktur mit den beiden Cl-Atomen in der Brücke



XXVIII

und der daraus entstehenden monomeren Form, zu einer Verbindung mit magnetisch völlig äquivalenten Methylgruppen umlagert. Auf Grund einer Analyse der bei der Umsetzung von $Al(NMe_2)_3$ mit CCl_4 ausfallenden weißen Nadeln und der, um Austauschvorgänge auszuschließen, bei tiefer Temperatur aufgenommenen Protonenresonanzspektren sollte es möglich sein, die Reaktionsprodukte eindeutig zu bestimmen.

X. Das Verhalten der Lewis-Base Tris(dimethylamino)-phosphan gegenüber Schwefeldichlorid und Tetrachlorkohlenstoff

1) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit Schwefeldichlorid

Versetzt man eine Lösung von $P(NMe_2)_3$ in abs. Pentan unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit einer Lösung von frisch destilliertem SCl_2 in abs. Pentan, so fällt unter heftiger Reaktion ein gelblicher Niederschlag aus, während sich elementarer Schwefel als feinkristalliner Belag an der Gefäßwand absetzt. Die nach Gleichung (33) entstehende Verbindung ist äußerst hygroskopisch.

$$P(NMe_2)_3 + SCl_2 \longrightarrow (Me_2N)_3PCl_2 + S \qquad (33)$$

Es entsteht also aus dem Tris(dimethylamino)-phosphan mit dreibindigem Phosphoratom eine fünfbindige Phosphorverbindung, ein Tris(dimethylamino)-dichloro-phosphoran $(Me_2N)_3PCl_2$ mit trigonal bipyramidaler Ligandenanordnung, das zu einem Tris(dimethylamino)-chloro-phosphonium-chlorid $((Me_2N)_3PCl)Cl$ isomer ist [44].

2) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff

Tropft man zu abs. CCl_4 unter Rühren und Kühlen langsam $P(NMe_2)_3$, so fällt unter heftiger Reaktion nach Gleichung (34) ein farbloser Niederschlag aus, der sich bräunlich färbt, nach dem Abfritten und Trocknen aber wieder nahezu farblos wird.

$$P(NMe_2)_3 + CCl_4 \longrightarrow ((Me_2N)_3PCCl_3)^+Cl^- \qquad (34)$$

3) Umsetzung von Tris(dimethylamino)-trichlormethan - phosphonium-chlorid mit Natriumtetraphenylo-borat

Vereint man unter Rühren die Lösungen von $((Me_2N)_3PCCl_3)^+Cl^-$ und $NaBPh_4$ in abs. Acetonitril, so tritt eine weiße Trübung ein. Nach Zugabe von dest. H_2O fällt nach Gleichung (35) der farblose Niederschlag des Phosphoniumsalzes aus.

$$((Me_2N)_3PCCl_3)^+Cl^- + NaBPh_4 \longrightarrow NaCl + ((Me_2N)_3PCCl_3)^+BPh_4^- \qquad (35)$$

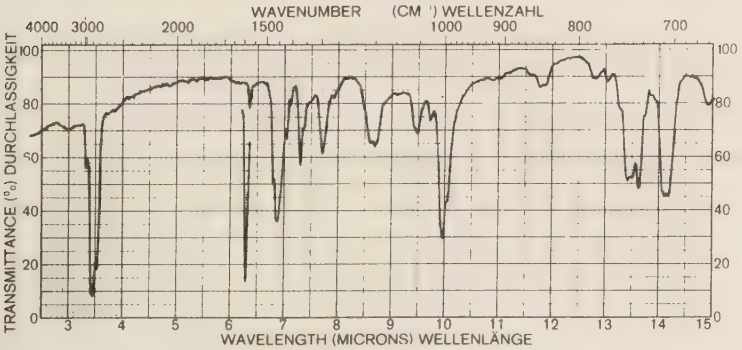


Abb. 10: IR-Spektrum von $((Me_2N)_3PCCl_3)^+BPh_4^-$

XI. Monomer-Dimer-Gleichgewicht beim Diäthylamino-bordicyanid

$$2\ Ät_2NB(CN)_2 \rightleftharpoons (Ät_2NB(CN)_2)_2$$

Für dieses Gleichgewicht sollen aus der Temperaturabhängigkeit die Gleichgewichtskonstante K und für die Bildung des Dimeren aus dem Monomeren die molare Bildungsenthalpie ΔH_m^o und die molare Bildungsentropie ΔS_m^o bestimmt werden.

Theoretische Betrachtungen

1) Zur Bestimmung von K

Die (thermodynamisch einzig sinnvolle) Gleichgewichtskonstante muß mit Hilfe von Aktivitäten a definiert werden:

$$K_a = \frac{a_{dim}}{a^2_{mon}} \qquad (1)$$

Die Lage des Gleichgewichts wird in diesem Versuch ohne Lösungsmittel untersucht. Es ist daher zu erwarten, daß sich die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer von den zugehörigen Konzentr. C unterscheiden. Leider ist es nicht möglich, mit Hilfe der in diesem Versuch angewandten ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie Aktivitäten zu messen. Es können lediglich Konzentrationen ermittelt werden.

Da die Werte für K, ΔH_m^o und ΔS_m^o mehr qualitativ als quantitativ interessieren (wo muß in Bezug auf entsprechende Werte das Diäthylamino-bordicyanid in die Folge ähnlicher Verbindungen eingereiht werden ?), wird der Fehler unerheblich sein, wenn man die Gleichgewichtskonstante mit Hilfe der Konzentrationen definiert:

$$K_c = \frac{c_{dim}}{c^2_{mon}} \qquad (2)$$

Auf Grund des Auftretens verschiedener Resonanzsignale des Monomeren und des Dimeren ist es möglich, die Konzentrationen mit Hilfe der Flächen F unter den ^{11}B-Signalen des NMR-Spektrums zu bestimmen.
Allgemein gilt:

$$F = \text{const.} \cdot n_B \qquad (3)$$

wobei n_B die Molzahl der B-Atome mit derselben chemischen Umgebung bedeutet (die Zahl der für die Resonanzsignale verantwortlichen ^{11}B-Isotope ist der Gesamtzahl der B-Atome proportional) und Const. die Zusammenfassung aller Konstanten einschließlich apparativer Parameter.

Für die Molzahlen n_{mon} und n_{dim} des Monomeren und des Dimeren gilt:

$$n_{mon} = n_{Bmon} = \frac{F_{mon}}{const.} \qquad (4)$$

$$\text{und } n_{dim} = \frac{n_{Bdim}}{2} = \frac{F_{dim}}{const. \cdot 2} \qquad (5)$$

da jedes Molekül des Dimeren 2 B-Atome enthält.

Um K_c zu bestimmen, müssen neben den Größen F_{mon} und F_{dim} noch das Volumen V und die Masse m der Probe bekannt sein.

$$K_c = \frac{c_{dim}}{c^2_{mon}} = \frac{n_{dim} \cdot V}{n^2_{mon}} \qquad (2)$$

Mit (4) und (5) folgt:

$$K_c = \frac{const. \cdot V}{2} \cdot \frac{F_{dim}}{F^2_{mon}} \qquad (6)$$

Die Konstante const. ergibt sich mit Hilfe der Bedingung für die Gesamtmolzahl der B-Atome:

$$n_{Bges.} = n_{Bmon} + n_{Bdim} \qquad (7)$$

Mit den Beziehungen (4) und (5) folgt:

$$n_{Bges.} = \frac{F_{mon}}{const.} + \frac{F_{dim}}{const.} = \frac{F_{ges.}}{const.} \qquad (8)$$

Für $n_{Bges.}$ gilt andererseits:

$$n_{Bges.} = \frac{m}{m_m} \qquad (9)$$

wobei m_m die molare Masse der Teilchensorte $Ät_2NB(CN)_2$ ist. Gleichsetzen der Beziehungen (8) und (9) ergibt:

$$const. = \frac{F_{ges.} \cdot m_m}{m} \qquad (10)$$

Somit lautet die Formel für K_c (s. Gl. (6)):

$$K_c = \frac{m_m \cdot V}{2 \cdot m} \cdot \frac{F_{ges.} \cdot F_{dim}}{F^2_{mon}} \qquad (11)$$

2) Zur Bestimmung von ΔH^o_m und ΔS^o_m

Es wird angenommen, daß ΔH^o_m und ΔS^o_m in dem Temperaturintervall, in dem die Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden, konstant sind. Dies ist annähernd richtig, wenn der erfaßte Temperaturbereich hinreichend klein bleibt. Für die Bildungsreaktion des Dimeren aus dem Monomeren unter Standardbedingungen gelten folgende Beziehungen:

Freie Enthalpie ΔG^o

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (12)$$

und $\Delta G^o = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K \qquad (13)$

(n = Molzahl des Dimeren)

Hieraus lassen sich ΔH^o und ΔS^o ermitteln (mit $K = K_c$):

$$\ln K_c = - \frac{\Delta H^o}{n \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta S^o}{n \cdot R}$$

$$\log K_c = - \frac{0{,}4343 \cdot \Delta H^o m}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{0{,}4343 \cdot \Delta S^o m}{R} \qquad (14)$$

Trägt man also in einem Koordinatensystem lg K_c gegen $\frac{1}{T}$ auf, so sollte sich eine Gerade ergeben mit der Steigung

$$m' = - \frac{0{,}4343 \cdot \Delta H^o m}{R} \qquad (14a)$$

und der Höhenlage

$$c' = \frac{0{,}4343 \cdot \Delta S^o m}{R} \qquad (14b)$$

3) <u>Zum Vergleich der erhaltenen Daten für K, ΔH^o_m und ΔS^o_m mit denen ähnlicher Verbindungen</u> [56)]

Für die Monomer-Dimer-Gleichgewichte der in den Chem. Ber. betrachteten Aminoborane wurde an Stelle der Gleichgewichtskonstante K_c die konzentrationsabhängige Größe

$$K_x = \frac{x_{dim}}{x^2_{mon}} \qquad (15)$$

(x = Molenbruch)

bestimmt.

Die angegebenen K_x-Werte sollen in die zugehörigen K_c-Werte umgewandelt werden. Zwischen K_c und K_x besteht folgende Beziehung:

$$K_c = \frac{c_{dim}}{c^2_{mon}} = \frac{n_{dim} \cdot n^2_{ges.} \cdot V}{n^2_{mon} \cdot n^2_{ges.}}$$

mit

$$n_{ges.} = n_{mon} + n_{dim} \qquad (16)$$

$$K_c = \frac{x_{dim}}{x^2_{mon} \cdot c_{ges.}} = \frac{K_x}{c_{ges.}} \qquad (17)$$

Zur Bestimmung von c ges. muß man die Dichte ρ und den Molenbruch des Dimeren (bzw. des Monomeren) für die jeweilige Substanz bei der betrachteten Temperatur kennen:

$$c_{ges.} = \frac{n_{ges.}}{V} \qquad (18)$$

Entsprechend den Gleichungen (7), (4), (5) und (9) gilt:

$$n_{Bges.} = n_{mon} + 2\, n_{dim} = \frac{m}{m_m}$$

(m = Masse der Probe, m_m = molare Masse der jeweiligen monomeren Einheit).

Somit folgt für $n_{ges.}$ $(= n_{mon} + n_{dim})$:

$$n_{ges.} = \frac{m}{m_m} - n_{dim} = \frac{m}{m_m} - x_{dim}\, n_{ges.}$$

bzw. $$n_{ges.} = \frac{m}{m_m(1 + x_{dim})} \qquad (19)$$

Diese Gleichung in Gleichung (18) eingesetzt, ergibt:

$$c_{ges.} = \frac{\rho}{m_m(1 + x_{dim})} \qquad (20)$$

Die Molenbrüche sind in der Tabelle von Literaturstelle [56] angegeben, die Dichten nicht. Der Fehler bei der Umwandlung von K_x in K_c wird sicherlich nicht zu groß sein, wenn man stets $\rho = 1 \cdot \frac{g}{ml}$ setzt. Es folgt mit diesem Wert für ρ:

$$K_c = \frac{K_x}{c_{ges.}} = \frac{K_x \cdot m_m(1 + x_{dim})}{\rho} \qquad (21)$$

$$= K_x \cdot m_m(1 + x_{dim}) \cdot 10^{-3} \frac{l}{g} \qquad (21a)$$

(die Dimenssion $\frac{l}{g}$ muß gewählt werden, damit K_c die Dimenssion $\frac{l}{mol}$ bekommt. Nur für die Dimension gilt die Gleichung (13) und damit auch die Gleichung (14).

Nach Gleichung (21a) werden alle interessierenden K_x-Werte von Lit. [56] in die zugehörigen K_c-Werte umgewandelt. Die ΔH_m^o- und ΔS_m^o-Werte werden aus der Funktion $\lg K_c = f(1/T)$ graphisch ermittelt.

Anmerkung: In [56] wurden ΔH_m^o und ΔS_m^o nach der Gleichung (14) bestimmt, in der man an Stelle von K_c die Größe von K_x betrachtete. Wegen des nicht linearen Zusammenhangs zwischen K_c und K_x (17) dürfte man auch bei tatsächlicher Konstanz

der Werte von ΔH_m^o und ΔS_m^o im betrachteten Temperaturintervall keine Linearität der Funktion $\lg K_x = f(1/T)$ erwarten.

Praktische Ausführung

1) Bestimmung von K

Zur Aufnahme von ^{11}B-NMR- Spektren wurde das NMR-Röhrchen mit m = 438 mg des Diäthylamino-bordicyanids gefüllt. Das Volumen V der Flüssigkeit, das als von der Temperatur praktisch unabhängig war, bestimmte man mit Hilfe der lichten Weite des Röhrchens (r = 2,1 mm) und der Höhe der Flüssigkeitssäule (h = 3,1 cm):

$$V = r^2\pi \cdot h = 0{,}43 \text{ cm}^3$$

Weitere Angaben zu den NMR-Messungen:

Standard	$BF_3 \cdot OR_2$
Art	HR
Frequenz	32,1 MHz
SB	63,15 ppm

Es wurden insgesamt 9 Spektren aufgenommen, und zwar bei den Temperaturen 0, 20, 40, 60, 80, 90, 100 und 110°C in der angegebenen Reihenfolge. Die Messungen wurden etwa im Abstand von einer dreiviertel Stunde durchgeführt.

Bei der Temp. t = 110°C wurden zwei Spektren aufgenommen, und zwar im Abstand von 1 Stunde.

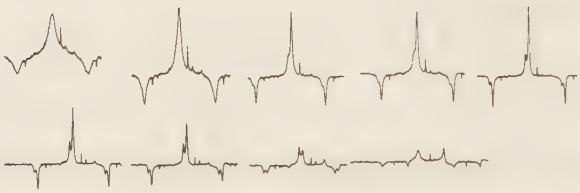


Abb. 11: ^{11}B-Spektren von $Ät_2NB(CN)_2$

a) Bestimmung der chemischen Verschiebung δ der NMR-Signale

Die ausgezogen gezeichneten Vertikalen in den Spektren kennzeichnen das $BF_3 \cdot OR_2$-Signal. Betrachtet man die Gesamtheit der Spektren, so sind noch vier weitere Signale je nach Arbeitstemperatur mehr oder weniger deutlich zu erkennen. Sie wurden durch gestrichelt gezeichnete Linien (a, b, c u. d) markiert. Die zugehörigen chemischen Verschiebungen δ wurden mit Hilfe der Orginalspektren ermittelt. Verwendet wurden nur solche Spektren, in denen die Lage des jeweils betrachteten Signals eindeutig ist. Sämtliche gemessene δ-Werte sind in den Spektren verzeichnet.

Als Mittelwerte ergeben sich für die Signale:

a) δ = -20,2 ppm

b) δ = -14,3 ppm

c) δ = + 8,2 ppm

d) δ = +24,0 ppm

b) Deutung der Signale

Bei tiefen Temperaturen dominiert das Signal b. Mit steigender Temperatur gewinnt das Signal a an Bedeutung. Bei hohen Temperaturen schließlich scheint das Signal b ganz zu verschwinden, aber nicht nur "auf Kosten" des Signals a sondern auch "auf Kosten" des Signals d. Das Signal c zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur. Sieht man einmal vom Signal c ab, das nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint, so ist die folgende Möglichkeit einer Interpretation denkbar:
Bei tiefen Temperaturen ist praktisch nur die dimere Form des Diäthylamino-bordicyanids vorhanden (Signal b). Mit steigender Temperatur bildet sich aus dem Dimeren die monomere Form, der erwartungsgemäß eine chemische Verschiebung nach niedrigerem Feld zukommt als der dimeren Form (Signal a). Bei hohen Temperaturen bilden sich schließlich polymere Produkte (Signal d). Diese Interpretationsmöglichkeit wird gestützt durch die Beobachtung, daß die bei tieferen

Temperaturen nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit geringer Viskosität bei höheren Temperaturen in eine dunkelbraune, zähe Masse übergeht. Aus den Spektren 8 und 9, die bei derselben Temperatur t = 110°C, im Abstand von einer Stunde aufgenommen wurden, ersieht man, daß zumindest bei dieser hohen Temperatur kein reversibles Gleichgewicht vorliegt.

Die angeführte Interpretation der Spektren wird für die Bestimmung von K, ΔH_m^o und ΔS_m^o als richtig angenommen.

c) Bestimmung der Flächen F der Signale

Die Nullinien in den Spektren wurden unter Beachtung der Symmetrieeigenschaften der NMR-Spektren eingezeichnet. Die Signalflächen werden durch Dreiecke approximiert. Diese Methode ist mit einiger Sicherheit nur bei den Spektren 5, 6 und 7 anwendbar. Bei den Bestimmungen von ΔH_m^o und ΔS_m^o werden wir uns daher insbesondere auf diese Messungen stützen.

Spektr.Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F_{mon}	-	-	(7,7)	(15,1)	14,2	14,8	13,2	(11,3)	-
F_{dim}	-	-	(33,2)	(40,3)	33,4	26,3	18,8	(8,5)	-
$F_{ges.}$	-	-	(40,9)	(55,4)	47,6	41,1	32,0	(19,8)	-

(F_{mon} = Fläche unter Signal a

F_{dim} = Fläche unter Signal b

Die Einheit der Fläche ist cm^2. Da sie sich jedoch bei der Berechnung von K herauskürzt, wurde sie nicht in die Tabelle aufgenommen).

d) Berechnung der K-Werte

Hierfür wurde die Formel (11) abgeleitet:

$$K_c = \frac{m_m \cdot V}{2 \cdot m} \cdot \frac{F_{ges.} \cdot F_{dim}}{F^2_{mon}} \qquad (11)$$

Die einzusetzenden Konstanten sind:

m_m = 134,8 g/mol

V = $0,43 \cdot 10^{-3}$ l

m = 0,438 g

Die für unsere Berechnungen praktische Gleichung lautet also:

$$K_c = 0,066 \cdot \frac{l}{mol} \cdot \frac{F_{ges.} \cdot F_{dim}}{F^2_{mon}}$$

Die berechneten K_c-Werte sind in der Tabelle des nächstens Abschnitts aufgeführt.

2) Bestimmung von ΔH_m^o und ΔS_m^o

In dem Diagramm wurde lg K_c gegen 1/T aufgetragen.

Wertetabelle:

Spektr. Nr.	$\frac{t}{^oC}$	$\frac{T}{^oK}$	$\frac{T^{-1}}{K^{-1}}$	$\frac{K_c}{l/mol}$	log K_c
(3)	40	313	3,20	1,512	0,180
(4)	60	333	3,00	0,646	-0,190
5	80	353	2,84	0,520	-0,284
6	90	363	2,76	0,326	-0,487
7	100	373	2,68	0,228	-0,642
(8)	110	383	2,61	0,087	-1,060

Wie erwähnt, sind die Werte für die Spektren 3, 4 und 8 unsicher. Im Falle des Spektrums 8 liegt zudem offenbar kein Gleichgewicht vor. Bei der Zeichnung der Geraden wurden nur die lg K_c-Werte für die Spektren 5, 6 und 7 berücksichtigt.

Die Funktion der Geraden sollte durch Gleichung (14) gegeben sein:

$$\lg K_c = m'\left(\frac{1}{T}\right) + c' \qquad (14)$$

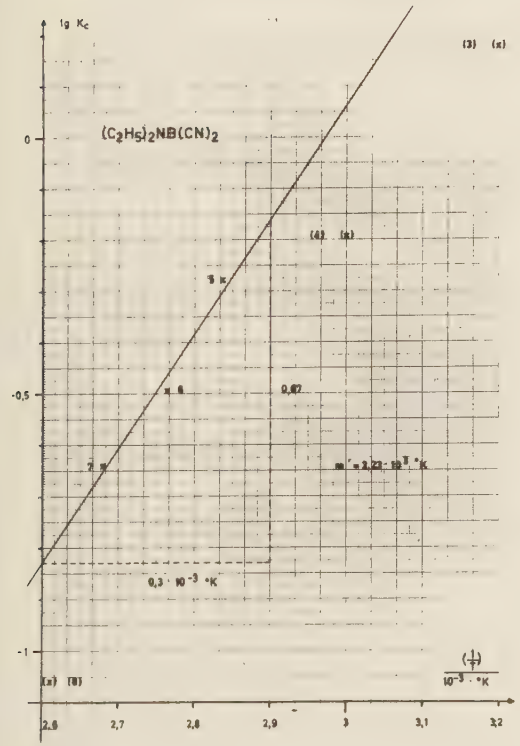
Mit m = $2{,}23 \cdot 10^3$ °K ergibt sich nach Gleichung (14a)

$$\Delta H_m^o = - \frac{m' \cdot R}{0{,}4343} = - 10{,}2 \text{ kcal/mol}$$

(R = 1,99 cal/grd. mol)

Zur Bestimmung von ΔS_m^o wird Gleichung (14) nach c' aufgelöst:

$$c' = \lg K_c - m'\left(\frac{1}{T}\right)$$



Dem Diagramm entnimmt man das Wertepaar

$\frac{(\frac{1}{T})}{10^{-3}{}^{o}K^{-1}}$	$\lg K_c$
3,00	0,062

Hiermit folgt für c': c' = -6,63

Nach Gleichung (14b) ergibt sich:

$$\Delta S_m^o = \frac{c' \cdot R}{0,4343} = -30,4 \ \frac{cal}{grd\ mol}$$

Eine Fehlerrechnung wurde nicht durchgeführt.

3) Vergleich der erhaltenen Daten für K, ΔH_m^o und ΔS_m^o mit denen ähnlicher Verbindungen

Das Monomer-Dimer-Gleichgewicht beim Diäthylamino-bordicyanid soll verglichen werden mit den entsprechenden Gleichgewichten folgender Verbindungen

Nr. 5: $(CH_3)_2NBF_2$

Nr. 6: $Ät_2NBF_2$

Nr. 8: Me_2NBCl_2

Nr. 9: Me_2NBBr_2

a) Umwandlung der K_x-Werte in K_c-Werte

Hierzu wird Gleichung (21a) verwand:

$$K_c = K_x \cdot m_m \cdot (1 + x_{dim}) \cdot 10^{-3} \frac{l}{g} \qquad (21a)$$

Nr	$\frac{m_m}{g/mol}$	x_{dim}	K_x	$\frac{K}{l/mol}$
5	92,8	0,9	50	8,8
6	120,8	0,864	46,7	10,510
		0,784	16,8	3,620
		0,569	3,06	0,569
		0,385	1,02	0,171
8	125,8	0,052	0,058	0,00768
		0,027	0,029	0,00374
9	214,8	0,01	0,01	0,00217

b) Bestimmung der ΔH^o_m- und ΔS^o_m-Werte für die Verbindungen Nr. 6 und Nr. 8

Die Geraden $\lg K_c = f(1/T)$ werden mit den Werten der folgenden Tabelle gezeichnet:

Nr.	$\frac{t}{^oC}$	$\frac{T}{^oK}$	$\frac{T^{-1}}{^oK^{-1}.10^{-3}}$	lg K_c
6	65	338	2,96	1,022
	80	353	2,84	0,558
	100	373	2,68	-0,245
	120	393	2,54	-0,767
8	110	383	2,61	-2,115
	130	403	2,48	-2,427

Nach Gleichung (14a) ergibt sich für die Verbindung Nr. 6:

$m' = 2{,}38 \cdot 10^3 {}^oK \qquad \Delta H_m^o = -20{,}6$ kcal/mol

und für die Verbindung Nr. 8

$m' = 2{,}38 \cdot 10^3 {}^oK \qquad \Delta H_m^o = -10{,}9$ kcal/mol

Nach Gleichung (14b) werden die ΔS_m^o-Werte bestimmt;

Verbindung Nr. 6:

$c' = -12{,}25 \qquad \Delta S_m^o = -56{,}2$ cal/grd mol

Verbindung Nr. 8:

$c' = -8{,}327 \qquad \Delta S_m^o = -38{,}2$ cal/grd mol

c) Vergleich der Ergebnisse

Um die verschiedenen Monomer-Dimer-Gleichgewichte besser vergleichen zu können, werden, so weit es möglich ist, die Gleichgewichtskonstanten auch für die Temperatur $t = 100^oC$ angegeben.

Sie werden den Diagrammen lg K_c = f(1/T) entnommen.

$$\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{373\,^{o}K} = 2{,}68 \cdot 10^{-3}\,{}^{o}K^{-1}$$

Nr.	Verbindung	lg K_c	$\frac{K_{c,100}}{l/mol}$
	$Ät_2NB(CN)_2$	-0,655	0,222
6	$Ät_2NBF_2$	-0,190	0,645
8	Me_2NBCl_2	-1,945	0,0114

In der letzten Tabelle sind die Endergebnisse zusammengefaßt. Sie wurden der größeren Übersichtlichkeit halber teilweise ab-bzw. aufgerundet.
Die der Literatur [56] entnommenen Daten sind gekennzeichnet.

Nr.	Verbindung	$\frac{t}{^oC}$	K_x	Chem.Ber. $\frac{K_c}{l/mol}$	$\frac{K_{c,100}}{l/mol}$
5	Me_2NBF_2	150	>50	>8,8	
6	$Ät_2NBF_2$	65	46,7	10,5	0,65
		80	16,8	3,6	
		100	3,1	0,57	
		120	1,0	0,17	
8	Me_2NBCl_2	110	0,058	0,0077	0,011
		130	0,029	0,0037	
9	Me_2NBBr_2	160	<0,01	<0,0022	
	$Ät_2NB(CN)_2$	80		0,52	0,22
		90		0,33	
		100		0,23	

Nr.	Verbindung	Chem.Ber. ΔH_m^o $\frac{Kcal}{mol}$	ΔH_m^o $\frac{Kcal}{mol}$	Chem.Ber. ΔS_m^o $\frac{cal}{grd.mol}$	ΔS_m^o $\frac{cal}{grd.mol}$
5	Me_2NBF_2				
6	$Ät_2NBF_2$	-18,9	-20,6	-48,3	-56,2
8	Me_2NBCl_2	-10,8	-10,9	-33,9	-38,2
9	Me_2NBBr_2				
	$Ät_2NB(CN)_2$		-10,2		-30,4

C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden

) Apparative Hilfsmittel

lle Reaktionen mußten wegen der Luft- und Feuchtigkeits-
mpfindlichkeit der Verbindungen in einer Stickstoffatmo-
sphäre durchgeführt werden. Als Reaktionsgefäß diente in
llen Fällen ein mit Rückflußkühler, Stickstoffüberleitung,
ropftrichter und Magnetrührer versehener Zwei- oder Drei-
alskolben.
ie Filtratinen erfolgten ebenfalls unter Stickstoff mit
3- oder G 4-Umkehrfritten.
ie Schmelzpunkte wurden im zugeschmolzenen Röhrchen in
inem Apparat nach LINDSTRÖM bestimmt und sind unkorrigiert.

ie IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrophotometer,
odell 225, und einem Infracordgerät, Modell 21, der Firma
erkin-Elmer aufgenommen.

ie Aufnahme der ^{1}H- und ^{11}B-Kernresonanzspektren erfolgte
urch Kernresonanzspektrometer, Typenbezeichnung A-60A und
A-100, der Firma Varian Ass. .

) Lösungsmittel

ämtliche Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren,
nsbesondere durch Trocknung über Molekularsiebe A 4,
bsolutiert.

3) Analysenmethoden

Die Angabe der Analysenwerte folgt einheitlich dem Schema:
1. Spalte = Einwaage in mg; 2. Spalte = Auslauf in ml 0,1 n Lösung; 3. Spalte = gefundene Prozentwerte; 4. Spalte = berechnete Prozentwerte.

a) Bor

Zur Borbestimmung wurden die Substanzen mit gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und 30 %igem H_2O_2 aufgeschlossen. Nach dem Neutralisieren wurde Mannit zugegeben und mit 0,1 n NaOH gegen Bromthymolblau titriert.
In einigen Fällen wurden die Verbindungen mit einem Methanol-Schwefelsäure-Gemisch versetzt und der entstandene Borsäuretrimethylester abdestilliert. Nach der Hydrolyse des Esters wurde wie oben titriert.

b) Stickstoff

Der Stickstoff wurde durch Aufschluß nach KJELDAHL bestimmt.

c) Halogene

Cl und Br wurden bestimmt, indem die Substanz mit Äthylenglykol und Natriumperoxid in der Wurzschmittbombe aufgeschlossen wurde [57]. Nach dem Herauslösen der Schmelze wurde mit H_2SO_4 angesäuert und mit $AgNO_3$-Lösung potentiographisch titriert.

J wurde durch Schmelzen mit einem Gemisch aus K_2CO_3/ Na_2CO_3/KNO_3 aufgeschlossen und nach Lösen der Schmelze wie oben bestimmt.

d) Aluminium, Cadmium und Zink [45)46)]

Sie wurden komplexometrisch mit 0,1 M Titriplex III-Lösung bestimmt.

e) Eisen

Die Eisenverbindungen wurden mit 2 n Natronlauge aufgeschlossen, Eisen(III)-hydroxid in Salzsäure gelöst. Nach Reduktion der salzsauren Eisen(III)-Lösung mit Zinn(II)-chloridlösung in der Siedehitze, erfolgte nach dem Abkühlen und Zugeben von $HgCl_2$-Lösung die Titration mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung gegen Redox-Indikator.

f) Quecksilber

Die chloridfreie, salpetersaure Hg^{2+}-Lösung wurde, um etwa vorhandenes Hg_2^{2+}-Ion zu oxidieren, tropfenweise mit $KMnO_4$-Lösung versetzt, bis die Rotfärbung einige Zeit bestehen blieb. Nach dem Zugeben von $FeSO_4$ und 2 ml Eisenalaunlösung wurde die klare Lösung abgekühlt und mit 0,1 n Rhodanidlösung bis zur ersten Farbänderung titriert.

II. Ausgangspräparate

1) Tris(dimethylamino)-boran [1]

Nach der Gleichung

$$6\ HNR_2 + BCl_3 \xrightarrow[\text{Äther}]{-15^\circ C} B(NR_2)_3 + 3\ (R_2NH_2)Cl$$

(R = Me, Ät)

wird in einen Überschuß von Dimethylamin bzw. Diäthylamin in Äther bei -15°C unter Rühren Bortrichlorid eingeleitet. In 60 - 80 proz. Ausbeute wird dabei Tris(dialkylamino)-boran neben Dialkylaminhydrochlorid gewonnen.

$B(NMe_2)_3$ Sdp. 146°C (760 mm Hg)
$B(NÄt_2)_3$ Sdp. 89 - 92°C (12 mm Hg)

2) Bis(dialkylamino)-borchlorid [1,47]

Durch Komproportionierung von Tris(dialkylamino)-boran mit Bortrichlorid nach der Gleichung

$$2\ B(NR_2)_3 + BCl_3 \longrightarrow 3\ (R_2N)_2BCl$$

(R = Me, Ät)

fällt $(R_2N)_2BCl$ in Äther bei Eiskühlung in sehr guter Ausbeute an.

$B(NMe_2)_2Cl$ Sdp. 146°C (760 mm Hg)
$B(NÄt_2)_2Cl$ Sdp. 89 - 92°C (15 mm Hg)

3) Dialkylamino-bordichlorid [48]

Durch Komproportionierung von Tris(dialkylamino)-boran mit Bortrichlorid nach der Gleichung

$$B(NR_2)_3 + 2\ BCl_3 \longrightarrow 3\ R_2NBCl_2$$

(R = Me, Ät)

fällt R_2NBCl_2 in Äther bei Eiskühlung in sehr guter Ausbeute an.

Me_2NBCl_2 Sdp. 33°C (36 mm Hg)
$Ät_2NBCl_2$ Sdp. 45 - 46°C (18 mm Hg)

4) Tris(dimethylamino)-alan [49]

Versetzt man Aluminiumwasserstoff in ätherischer Lösung bei Z.T. mit überschüssigem Dimethylamin und dampft nach beendeter Wasserstoffentwicklung den Äther und Dimethylamin-überschuß im Vakuum ab, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, der im HV bei 60 - 100°C absublimiert und sich in der Vorlage in Form farbloser, in Äther und Benzol löslicher Kristalle sammelt.

$$AlH_3 + 3\ NHR_2 \longrightarrow Al(NR_2)_3 + 3\ H_2$$

MP. 87 - 88°C

Experimentell einfacher ist es jedoch an Stelle von Alan, Lithiumalanat einzusetzen.

$$LiAlH_4 + 3\ Me_2NH + HCl \longrightarrow Al(NMe_2)_3 + LiCl + 4\ H_2$$

5) Tris(dimethylamino)-phosphan [50]

$P(NMe_2)_3$ wird erhalten, indem man eine Lösung von 1,5 Mol PCl_3 in Äther zu einer Lösung von 9,8 Mol Me_2NH in Äther gibt. Die gewünschte Verbindung fällt mit 73 % Ausbeute an. Sdp. 163,5°C

6) Silbercyanid [51]

Zu einer kalt gesättigten Lösung von 0,5 Mol Silbernitrat in Wasser tropft man eine ebenfalls kalt gesättigte Lösung von 0,5 Mol Kaliumcyanid langsam zu. Der unter kräftigem Rühren und Kühlen ausfallende weiße Niederschlag wird zweimal aus konz. Ammoniak umkristallisiert.
Ausbeute: 61 % d. Th.

7) Bis(dimethylamino)-borcyanid [52]

$$(Me_2N)_2BCl + AgCN \longrightarrow (Me_2N)_2BCN + AgCl$$

Zu einer Aufschlämmung von AgCN in abs. Pentan wird unter Rühren ein Unterschuß von $(Me_2N)_2BCl$ getropft, und

anschließend ca. 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht.
Ausbeute: 43 % d. Th.
Sdp. 38 - 42°C, 16 - 18 mm Hg

8) Diäthylamino-borcyanid [52]

$$Ät_2NBCl_2 + 2\ AgCN \longrightarrow Ät_2NB(CN)_2 + 2\ AgCl$$

Die Umsetzung erfolgt analog der unter 7) beschriebenen
Sdp. 52 - 55°C, 1 - 0,5 mm Hg

9) Tributylbor [53]

a) n-Butyl-magnesiumbromid

$$3\ BuBr + 3\ Mg \longrightarrow 3\ BuMgBr$$

Zu 3 Grammatomen Magnesium in 0,5 l abs.Äther läßt man unter Rühren die Lösung von 3 Mol Butylbromid in 0,5 l abs. Äther tropfen.

b) Tributylbor

Nach Beendigung der Grignardreaktion tropft man 1 Mol Bortrifluoridätherat zu.

$$3\ BuMgBr + BF_3 \longrightarrow BBu_3 + 3\ MgFBr$$

Nach der Zersetzung durch Salzsäure (1 : 3) wird das BBu_3 aus der Ätherschicht durch Destillation gewonnen.
Ausbeute: 80 % d. Th.
Sdp. 96 - 98°C, 13 mm Hg

10) Eisen(III)-chlorid [54]

$$2\ Fe + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ FeCl_3$$

Reines, trockenes Chlor wird über feinen Eisendraht geleitet, der sich in einem gut vorgetrockneten Jenaer-Glasrohr befindet. Die Reaktionstemperatur beträgt 250 - 400°C. Nach beendeter Umsetzung wird das Präparat nochmals im Chlorstrom bei 250°C umsublimiert, und alles Chlor durch getrockneten Stickstoff verdrängt (Trockenmittel: konz. H_2SO_4 und P_2O_5).

11) Zink(II)-chlorid [54]

Zur Herstellung von reinstem, wasserfreiem Zink(II)-chlorid wird Zink im Quarzschiffchen in einem schwerschmelzbaren Glasrohr mit trockenem Chlorwasserstoff bei etwa 700°C chloriert. Das Zink(II)-chlorid sublimiert und sammelt sich im kälteren Teil des Rohres.

Bei den übrigen Halogeniden wurden die handelsüblichen Präparate verwendet und vor der Reaktion gut getrocknet. (Hochvakuum, Kochen mit Thionylchlorid usw.).

III. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit elementarem Chlor.

Ansatz: 4,16 g (29 mMol) $B(NMe_2)_3$,
überschüssiges, trockenes Chlor,
30 ml abs. Pentan.

Versuchsdurchführung:

In einem 100 ml-Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler, Trockenrohr, Magnetrührer und Einleitungsrohr versehen war, wurde $B(NMe_2)_3$ in abs. Pentan gelöst und unter Rühren mit Hilfe eines Kältebades (Isopropanol + Trockeneis) abgekühlt. Anschließend wurde aus einer Bombe über eine Gaswaschflasche (konz. H_2SO_4) trockenes, elementares Chlor im Überschuß eingeleitet. Es bildeten sich zunächst feine weiße Nadeln und dann ein voluminöser weißer Niederschlag, der nach Ende der Reaktion abgefrittet und im Ölvakuum getrocknet wurde.

Die Ausbeute von 5,8 g entspricht einem quantitativen Umsatz im Molverhältnis von 1 : 1.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot Cl_2$ $C_6H_{18}N_3BCl_2$ (213,96)

Cl	107,84	10,2 ml	36,1 mg	33,5	33,0
B	135,7	5,9 ml	6,38mg	4,7	5,1
N	98,4	13,6 ml	19,0 mg	19,3	19,6

Versuch 2: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Brom im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,26 g (8,8 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,41 g (8,8 mMol) Brom (dest.)
30 ml abs. Benzol

Versuchsdurchführung:
In einem mit Rückflußkühler, Stickstoffüberleitung, Magnetrührer und Tropftrichter versehenen Zweihalskolben wurde Tris(dimethylamino)-boran in etwa 20 ml abs. Benzol gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung wurde langsam eine Lösung von destilliertem Brom in abs. Benzol zugetropft. Es fiel ein hellgelbes, kristallines Produkt aus, das nach Beendigung der Reaktion abgefrittet, mehrmals mit wenig abs. Benzol gewaschen und im Ölvakuum getrocknet wurde.
Ausbeute: 2,5 g

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot Br_2$ $C_6H_{18}N_3BBr_2$ (302,88)

Br	87,34	5,8 ml	46,46 mg	53,2	53,7
N	143,5	13,8 ml	19,37 mg	13,5	13,8
B	149,71	4,43 ml	4,79 mg	3,2	3,6

Versuch 3: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Jod im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,26 g (8,8 mMol) $B(NMe_2)_3$
2,23 g (8,8 mMol) Jod (sublimiert)
30 ml abs. Benzol

Versuchsdurchführung:

Die verwendete Apparatur war analog der im vorhergehenden Versuch.

Tris(dimethylamino)-boran in Benzol wurde vorgelegt und unter Rühren langsam eine Lösung von subl. Jod in abs. Benzol zugetropft. Es trat keine Wärmeentwicklung auf. Bei diesem Versuch bildeten sich neben einem dunkelroten, spez. schwereren Öl auch hellgelbe Kristalle, die abgetrennt, mehrmals mit abs. Benzol gewaschen und anschließend im Ölvakuum getrocknet wurden. Aus dem dunkelroten Öl bildeten sich bei längerem Stehen immer wieder Kristalle nach. Am Licht färbte sich die gelbe Substanz infolge Jodausscheidung hellbraun.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot J_2$ $C_6H_{18}N_3BJ_2$ (396,87)

J	120,34	6,2 ml	78,22 mg	65	63,9
N	149,7	11,0 ml	15,42 mg	10,3	10,6
B	127,38	2,6 ml	2,8 mg	2,2	2,7

Versuch 4: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Schwefeldichlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 2,86 g (20 mMol) $B(NMe_2)_3$
2,06 g (20 mMol) SCl_2
ca 30 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Stick-

stoffüberleitung, Tropftrichter und Magnetrührer wurde Tris(dimethylamino)-boran in abs. Pentan vorgelegt und frisch destilliertes Schwefeldichlorid, in abs. Pentan gelöst, unter Rühren und Kühlen (Isopropanol + Trockeneis) langsam zugetropft. Beim Zutropfen wurde das rote Schwefeldichlorid unter starker Wärmeentwicklung sofort entfärbt. Gegen Ende der Reaktion nahm die Lösung eine gelbe Farbe an, gleichzeitig nahm die Viskosität deutlich zu. Es fiel ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der sich an die Gefäßwand anlegte und nach dem Abfritten qualitativ als elementarer Schwefel (Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Verbrennung) nachgewiesen werden konnte.
Aus dem Filtrat fiel nach längerer Zeit ein schwach gelber, nahezu farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Unlöslichkeit der Kristalle in Schwefelkohlenstoff zeigte, daß es sich nicht mehr um elementaren Schwefel handelte. Im Filtrat dieses Niederschlages wurde die Kristallisation nach längerem Stehen im Kühlschrank vollständig.

Analyse: $B(NMe_2)_2Cl \cdot SCl_2$ $C_4H_{12}BCl_3N_2S$ (237,41)

Cl	69,6	9,04 ml	32,08 mg	46,1	44,8
B	59,65	2,75 ml	2,98 mg	5,0	4,6
N	63,00	5,26 ml	7,37 mg	11,7	11,71
C				19,18	20,2
H				6,59	5,09

Schmelzp.: 126 - 128°C unter Zersetzung

Die sehr hygroskopische Substanz ließ sich anscheinend nicht hydrolysefrei einwiegen, so daß die C-H-Analyse keine exakten Werte ergab.

Aus den gefundenen Analysendaten ergibt sich folgendes Atomverhältnis:

B : Cl : N : C = 0,46 : 1,30 : 0,84 : 1,59

1 : 3 : 2 : 4

Versuch 5: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Phosphortrichlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,43 g (10 mMol) $B(NMe_2)_3$

1,37 g (10 mMol) PCl_3

Versuchsdurchführung:

Tris(dimethylamino)-boran wurde vorgelegt und unter Rühren und Eiskühlung Phosphortrichlorid langsam zugetropft. Es bildete sich kein festes Produkt. Nach Ende der Reaktion wurde eine Probe des Reaktionsgemisches entnommen und ^1H- und ^{11}B-Kernresonanzspektren aufgenommen.

Im Experiment gelang es nicht, das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsprodukte zu verschieben. Außerdem war es nicht möglich, eine der am Gleichgewicht beteiligten Komponenten destillativ abzutrennen.

Versuch 6: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Phosphorpentachlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,71 g (12 mMol) $B(NMe_2)_3$
2,08 g (10 mMol) PCl_5
ca 30 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:

In einem 100 ml-Zweihalskolben, der mit Magnetrührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffüberleitung ausgestattet war, wurde unter Feuchtigkeitsausschluß frisch sublimiertes PCl_5 in abs. Pentan aufgeschlämmt und unter Rühren $B(NMe_2)_3$ zugetropft. Es fiel ein schwach grünlich schimmernder, nahezu farbloser Niederschlag aus, der abgefrittet und im Ölvakuum getrocknet wurde.
Nach dem Trocknen wurde der äußerst hygroskopische, in polaren und unpolaren Solventien unlösliche Niederschlag gewogen und analysiert.
Ausbeute: 3,1 g (quantitativer Umsatz)

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot PCl_5$ $C_6H_{18}BCl_5N_3P$ (351,31)

B	153,24	4,82 ml	5,2	mg	3,4	3,08
Cl	72,1	10,15 ml	36,0	mg	50,0	50,46
N	121,2	6,66 ml	9,33	mg	7,7	7,97

Versuch 7: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Arsentrichlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,43 g (10 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,81 g (10 mMol) $AsCl_3$

Versuchsdurchführung:

Tris(dimethylamino)-boran wurde vorgelegt und unter Rühren und Kühlen Arsentrichlorid zugetropft. Da sich bei dieser, mit Wärmeentwicklung verbundenen Reaktion kein festes Produkt bildete, wurde eine Probe des Reaktionsgemisches entnommen und das Protonenkernresonanzspektrum unmittelbar nach dem Zusammengeben der beiden Komponenten bei Z.T. aufgenommen. Es folgten noch zwei weitere Messungen bei 60°C nach 10 Min. und nach 30 Min. .
Das H-NMR-Spektrum zeigt in jedem Falle das gleiche Bild. Es gelang nicht die beiden Reaktionsprodukte destillativ zu trennen.

Versuch 8: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff.

Ansatz: 5 ml $B(NMe_2)_3$
25 ml CCl_4

Versuchsdurchführung:

In einem 100 ml-Zweihalskolben wurde unter Stickstoff abs. CCl_4 vorgelegt, $B(NMe_2)_3$ dazugegeben und die Mischung

bei Raumtemperatur erschütterungsfrei aufbewahrt. Nach einem Tag trat eine leichte Trübung auf, nach zwei Tagen setzte Kristallisation ein und es fiel ein feiner, weißer Niederschlag aus. Die Niederschlagsbildung wurde mit längerer Aufbewahrungszeit immer größer. Nach einer Woche wurde abgefrittet und das Festprodukt im Ölvakuum getrocknet. Die so erhaltene weiße, kristalline Substanz war äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, praktisch unlöslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln und ließ sich nicht sublimieren.

Smp.: 140 - 142°C unter Zersetzung

Analyse:

Cl	62,25	4,72 ml	16,74 mg	26,9
N	79,4	12,53 ml	17,55 mg	22,1
B	98,20	3,77 ml	4,08 mg	4,16

Atomverhältnis: B : Cl : N = 1 : 2 : 4

Diese Umsetzung wurde in zahlreichen Versuchen wiederholt, die Analysen der dabei entstandenen kristallinen Festsubstanz ergaben stets die obigen Werte.

Die bei diesen Versuchen aufgenommenen ^{1}H- und ^{11}B-Kernresonanzspektren sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

Daten der ^{1}H- und ^{11}B-Kernresonanzspektren der Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit überschüssigem CCl_4:

^{1}H-NMR	i-TMS
$B(NMe_2)_3$ in CCl_4	δ = -2,55 ppm
$B(NMe_2)_3$ + CCl_4	δ = -2,59 ppm; δ = -2,55 ppm
Mischung nach mehrtäg.	δ = -2,19 ppm
Stehen	δ = -1,56 ppm (J = 7 Hz)

^{1}H-NMR	i-TMS
$B(NMe_2)_3$ + CCl_4	δ = -2,62 ppm
Mischung nach	δ = -2,53 ppm
langem Stehen	δ = -2,2 ppm
Filtrat des	δ = -2,73 ppm; δ = -2,52 ppm
weißen Niederschl.	δ = -2,22 ppm
abdestilliertes	δ = -2,60 ppm; δ = -2,19 ppm
CCl_4 (760 mm Hg)	δ = -2,08 ppm; δ = -1,59 ppm
abkondensiertes	δ = -2,66 ppm; δ = -2,55 ppm
CCl_4 (im HV)	δ = -2,19 ppm

^{11}B-NMR	$BF_3 \cdot OR_2$
$B(NMe_2)_3$ in CCl_4	δ = -27,2 ppm
Mischung (f/fl) nach	δ = -28,6 ppm
mehrtäg. Stehen	δ = -27,5 ppm
$B(NMe_2)_3$ + CCl_4	δ = -28,6 ppm
Mischung nach	δ = -29,1 ppm
langem Stehen	
Festsubstanz in H_2O	δ = - 9,2 ppm
Festsubstanz in $CH_3C{\equiv}N$	δ = -23,5 ppm
Rückstand der Destil-	δ = -32,6 ppm; δ = -29,1 ppm
lation des Filtrats	δ = -32,6 ppm; δ = -28,8 ppm
(Pentan)	δ = -32,4 ppm; δ = -28,4 ppm
	58,6 % 41,4 %

Aus den ^{11}B-Daten der Mischung von $B(NMe_2)_3$ mit überschüssigem CCl_4 geht eindeutig hervor, daß nach mehrtägigem Stehen neben der kristallinen Festsubstanz $B(NMe_2)_2Cl$ entstanden ist. Nach langem Stehen bildete sich auch $B(NMe_2)Cl_2$.

Der Rückstand der Destillation des Filtrats zeigt im ^{11}B-Kernresonanzspektrum zwei Signale bei δ = -28,4 ppm und bei δ = -32,4 ppm, die man dem $B(NMe_2)_2Cl$ und dem $B(NMe_2)Cl_2$ zuordnen muß. Die Integration der Signale ergibt, daß mehr $B(NMe_2)Cl_2$ als $B(NMe_2)_2Cl$ (ca. 17 % mehr) entsteht.

Die Bildung von $B(NMe_2)Cl_2$ zeigte sich auch im Experiment, denn nach einigen Tagen hatte sich der $B(NMe_2)Cl_2$-Anteil vollständig dimerisiert.

Versuch 9: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit überschüssigem Chloroform

Ansatz: 5 ml $B(NMe_2)_3$
25 ml abs $CHCl_3$

Versuchsdurchführung:

$B(NMe_2)_3$ und $CHCl_3$ wurden gemischt und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Obwohl sich die Mischung nach ca. 1 Woche gelb färbte, fand keine Reaktion statt, denn das ^{1}H-NMR- und das ^{11}B-Spektrum zeigten nur die Peaks des $B(NMe_2)_3$. Nach Abziehen des $CHCl_3$ blieb ein gelbes Öl zurück, das mit abs. Pentan eine gelbe Schmiere bildete. Durch Zugabe von abs. Acetonitril konnten die Verunreinigungen gelöst und ein farbloses Öl erhalten werden. Nach Abtrennen des Öls, mittels eines Scheidetrichters, konnten daraus farblose Kristalle in geringer Ausbeute gewonnen werden. Die erhaltenen, spez. sehr leichten Kristalle zeigten eine so große Adhäsionskraft an Glaswänden, daß es nicht möglich war, eine für eine sinnvolle Analyse genügend große Menge einzuwiegen.
Qualitativ konnte Bor, Chlor und Stickstoff in den weißen Plättchen nachgewiesen werden, indes war es aus dem oben genannten Grunde nicht möglich eine Schmelzpunktsbestimmung

durchzuführen.

Das ^{1}H-Kernresonanzspektrum der Mischung zeigt neben dem Signal des $B(NMe_2)_3$ bei δ = -2,53 ppm; ein kleines Signal bei δ = -2,81 ppm.

Das Protonenresonanzspektrum des abgezogenen, überschüssigen $CHCl_3$ (mit etwas $B(NMe_2)_3$) zeigt eindeutig 3 Signale bei δ = -2,53 ppm $B(NMe_2)_3$; und bei δ = -2,37 ppm; δ = -2,3 ppm. Nach längerem Stehenlassen zeigt dieses Destillat die Andeutung zweier weiterer Signale bei δ = -2,85 ppm; δ = -2,65 ppm.

Im ^{11}B-Kernresonanzspektrum der Mischung findet sich nur ein Signal bei δ = -27,3 ppm = $B(NMe_2)_3$. Das farblose Öl des Rückstandes zeigt ein intensives Signal bei δ = -28,4 ppm, daneben ein kleines, sehr breites Signal bei ca. δ = -19,2 ppm. In Acetonitril zeigt dieser Rückstand zwei Signale bei δ = -21,1 ppm und bei δ = -0,8 ppm.

Aus diesen Spektren kann mit Sicherheit gesagt werden, daß neben einer Festsubstanz $B(NMe_2)_2Cl$ gebildet wird.

Versuch 10: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit einem Überschuß an Methylenchlorid.

Versuchsdurchführung:

Bei dieser Umsetzung wurde in völliger Analogie zur vorhergehenden ein farbloses Öl erhalten, aus dem bei Zugabe von abs. Acetonitril farblose Kristalle in sehr geringer Ausbeute anfielen.

Versuch 11: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Siliciumtetrachlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 2,50 g (17,5 mMol) $B(NMe_2)_3$
2,95 g (17,4 mMol) $SiCl_4$
ca 20 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:

In einem mit Rückflußkühler, Stickstoffüberleitung, Rührer und Tropftrichter versehenen 100 ml-Zweihalskolben, wurde Siliciumtetrachlorid in ca. 10 ml abs. Pentan vorgelegt, und bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren Tris(dimethylamino)-boran zugetropft.

Bei dieser Umsetzung fiel kein festes Addukt aus, auch wurde eine merkliche Wärmetönung festgestellt. Der Versuch das Reaktionsgemisch zu destillieren brachte keine exakten Ergebnisse.

Vor der Destillation wurde von der äquimolekularen Mischung aus $B(NMe_2)_3$ und $SiCl_4$ eine Probe entnommen und ^1H- und ^{11}B-Kernresonanzspektrum gemessen.

Versuch 12: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Monomethyltrichlor-silan im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,70 g (12 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,80 g (12 mMol) $MeSiCl_3$
ca 20 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:

Die Durchführung des Versuches erfolgte analog der in Versuch 11.

Es fiel kein festes Addukt aus, auch der Versuch das Reaktionsgemisch destillativ zu trennen brachte keine exakten Fraktionen.

Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung der äquimolekularen Mischung der Reaktanden zeigt, daß es sich in diesem Falle um eine Austauschreaktion handelt.

Versuch 13: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Dimethyldichlor-silan im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,70 g (12 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,55 g (12 mMol) Me_2SiCl_2
20 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:

Die Durchführung dieses und auch des nachfolgenden Versuches erfolgte nach der in Versuch 11 angegebenen Beschreibung.

Bei dieser ohne Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion fiel kein festes Addukt aus, auch die Destillation der Reaktionsmischung brachte keine exakten Ergebnisse.

Eine Aussage über die Umsetzung zwischen $B(NMe_2)_3$ und Me_2SiCl_2 ist nur auf Grund der Protonenresonanzspektroskopie möglich. Aus den Spektren ist zu entnehmen, daß die Reaktion zu einem echten Gleichgewicht führt.

iese Aussage wird durch einige Erfahrungsbeispiele, die
ei den Umsetzungen von $B(NMe_2)_3$ mit $SiCl_4$ und mit $MeSiCl_3$
emacht wurden, erhärtet.
ie zahlreiche Spektren von nichtäquimolekularen Mischungen
ieser Reihe zeigen, ist die stets im Unterschuß eingesetzte
mponente im anschließend aufgenommenen ^{1}H-Kernresonanz-
pektrum nicht mehr vorhanden.

ersuch 14: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit
Trimethyl-monochlor-silan im Molverhältnis 1 : 1.

nsatz: 1,70 g (12 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,30 g (12 mMol) Me_3SiCl

ie die Aufnahme des ^{1}H-Kernresonanzspektrums, das über einen
ängeren Zeitraum bei variabler Temperatur verfolgt wurde,
eigt, erfolgt bei dieser Umsetzung keine Reaktion.

ersuch 15: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit
Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1 : 1.

nsatz: 1,6 ml (9,0 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,0 ml (8,6 mMol) $SnCl_4$
20 ml abs. Pentan

ersuchsdurchführung:
n einem mit Rückflußkühler, Stickstoffüberleitung, Rührer
nd Tropftrichter ausgestatteten 100 ml-Zweihalskolben

wurde Zinntetrachlorid in etwa 15 ml abs. Pentan gelöst. Unter ständigem Rühren wurde bei Zimmertemperatur langsam Tris(dimethylamino)-boran, in abs. Pentan, zugetropft. Unter starker Wärmeentwicklung fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der eine Stunde nach beendeter Reaktion abgefrittet wurde. Nach sorgfältigem Waschen mit abs. Pentan und nach dem Trocknen im Ölvakuum betrug die Ausbeute 3,2 g (91 % d. Th.).
Das in allen gebräuchlichen, sauerstoffreien Lösungsmitteln unlösliche Produkt schmolz bei 136°C unter Zersetzung.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ $C_6H_{18}BCl_4N_3Sn$ (403,6)

B	130,1	2,5 ml	2,70 mg	2,1	2,6
Cl	103,5	10,34 ml	36,60 mg	35,4	35,1
N	93,3	6,6 ml	9,24 mg	9,9	10,4

Versuch 16: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1 : 2.

Ansatz: 1,6 ml (9,0 mMol) $B(NMe_2)_3$
2,0 ml (17,2 mMol) $SnCl_4$

Versuchsdurchführung:
Erfolgte analog der im vorhergehenden Versuch.
Das isolierte farblose Produkt schmolz nach dem Trocknen bei 134 - 136°C.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ (403,6)

B	132,8	2,7 ml	2,92 mg	2,2	2,6
Cl	124,7	12,2 ml	43,19 mg	34,7	35,1
N	111,4	7,8 ml	10,92 mg	9,8	10,4

Versuch 17: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Zinntetrachlorid im Molverhältnis 2 : 1.

Ansatz: 3,2 ml (18 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,0 ml (8,6 mMol) $SnCl_4$

Das erhaltene farblose Addukt schmolz bei 135 - 137°C.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot SnCl_4$ (403,6)

B	123,8	2,05 ml	2,21 mg	1,8	2,6
Cl	107,9	10,6 ml	37,52 mg	34,9	35,1
N	119,3	9,1 ml	12,74 mg	10,7	10,4

Auch hier zeigt die Analyse, daß trotz einer Veränderung des Molverhältnisses das gleiche Endprodukt entsteht.

Versuch 18: Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff.

Ansatz: 5 ml $B(NMe_2)_2Cl$
25 ml abs. CCl_4

Versuchsdurchführung:

$B(NMe_2)_2Cl$ wurde unter Luftausschluß in einem Überschuß an CCl_4 gelöst und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es trat keine Wärmeentwicklung auf. Nach einigen Tagen färbte sich die Lösung bräunlich und es hatten sich größere, wasserklare Kristalle gebildet, die nach Abtrennung durch eine Chloranalyse als dimeres $(Me_2N)BCl_2$, identifiziert wurden.
Das Filtrat wurde anschließend der Destillation unterworfen, überschüssiges CCl_4 und $(Me_2N)_2BCl$ abgetrennt und aus dem gelben Rückstand durch Zugabe von abs. Acetonitril farblose Kristalle in geringer Ausbeute erhalten. Zersetzung ab 160°C.

Analyse:

Cl	71,1	5,46 ml	19,34 mg	27,2
B	39,7	2,24 ml	2,42 mg	6,1
N	39,7	4,05 ml	5,68 mg	14,3

Die beiden letzten Einwaagen waren zu klein, um exakte Analysendaten zu erwarten.

Versuch 19: Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 2 ml (14,5 mMol) $B(NMe_2)_2Cl$
1,7 ml (14,5 mMol) $SnCl_4$
30 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:

Bis(dimethylamino)-borchlorid, in abs. Pentan gelöst, wurde vorgelegt und bei Zimmertemperatur Zinntetrachlorid in abs. Pentan zugetropft. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der abgefrittet und sorgfältig mit abs. Pentan gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wog der Niederschlag 5,6 g (97,5 % d. Th.).

Die Verbindung, die sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung sofort zersetzte, war in Paraffinkohlenwasserstoffen, Benzol und den üblichen polaren Lösungsmitteln unlöslich.

Analyse: $(Me_2N)_2BCl \cdot SnCl_4$ $C_4H_{12}BCl_5N_2Sn$ (415,0)

B	131,6	2,4	ml	2,59	mg	2,0	2,7
Cl	113,9	14,4	ml	50,97	mg	44,5	44,9
N	147,2	7,05	ml	9,87	mg	6,7	7,1

Versuch 20: Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1 : 2.

Ansatz: 2 ml (14,5 mMol) $B(NMe_2)_2Cl$
3,4 ml (29,0 mMol) $SnCl_4$
30,0 ml abs. Pentan

Die Umsetzung lieferte bei Raumtemperatur einen weißen Niederschlag, der nach dem Trocknen 5,2 g (92,5 % d. Th.) wog.

Analyse: $(Me_2N)_2BCl \cdot SnCl_4$ (415,0)

B	123,7	2,62 ml	2,83 mg	2,3	2,7
Cl	97,8	12,20 ml	43,19 mg	44,2	44,9
N	117,2	5,61 ml	7,85 mg	6,7	7,1

Trotz einer Veränderung des Molverhältnisses der eingesetzten Stoffe wurde nur das Addukt der Zusammensetzung $(Me_2N)_2BCl \cdot SnCl_4$ erhalten.
Das überschüssige Zinntetrachlorid konnte aus dem Filtrat durch Hydrolyse und nachfolgende Titration des Cl-Wertes exakt zurückgemessen werden.

Versuch 21: Umsetzung von Diphenyl-diäthylamino-boran mit Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 3,43 g (14,5 mMol) $Ph_2BNÄt_2$
1,7 ml (14,5 mMol) $SnCl_4$

Versuchsdurchführung:
Diphenyl-diäthylamino-boran in 20 ml abs. Pentan wurde vorgelegt und unter ständigem Rühren Zinntetrachlorid, in 10 ml abs. Pentan gelöst, zugetropft.
Bei dieser Reaktion fiel kein festes Addukt aus. Nach dem Abziehen des Pentans destillierte ein farbloses Öl über.
Die Umsetzung wurde mehrmals wiederholt. Je nach den Druckverhältnissen, unter denen die Destillation erfolgte, zeigte das jeweils erhaltene farblose Öl im ^{11}B-Kernresonanzspektrum

ein anderes Bild.

In der folgenden Tabelle sind die ^{11}B-Daten von reinem $Ph_2BNÄt_2$, einer Mischung von $Ph_2BNÄt_2$ und $SnCl_4$ bei Zimmertemperatur und bei 60°C, sowie die ^{11}B-Daten des bei der Destillation dieser Mischung unter verschiedenen Drucken erhaltenen Öls.

	°C	mm Hg	^{11}B (ppm)
$Ph_2BNÄt_2$	20°	-	δ-41,8; δ-41,5
$Ph_2BNÄt_2$	20	-	δ-55,6
	60	-	δ-55,6
+	138-140	18	δ-37,0; δ-31,6
	118-120	2	δ-54,0; δ-41,4
$SnCl_4$	85-89	0,5	δ-39,2; δ-35,6
	Rückst.		δ-54,0

Das ^1H-NMR-Spektrum der Öle zeigt immer eine Übereinanderlagerung zweier Äthylgruppen.

Versuch 22: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Titantetrachlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,80 ml (10 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,0 ml (9,1 mMol) $TiCl_4$
50 ml abs. Cyclohexan

Versuchsdurchführung:

In einem mit zwei Tropftrichtern, Stickstoffüberleitung und Rührer versehenen Dreihalskolben wurden ca. 30 ml abs. Cyclohexan vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden unter ständigem Rühren die beiden Reaktionskomponenten, in abs. Cyclohexan gelöst, simultan zugetropft.

Das Addukt fiel in Form eines gelb- bis grünlich-braunen Niederschlages aus.

Ausbeute: 3,1 g (96 % d. Th.)

Die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz ließ sich nur bei tiefer Temperatur (-20°C) längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Bei Zimmertemperatur veränderte sie sich unter Schwarzfärbung.

Wie ein anderes Experiment zeigte, ist ein Überschuß des sehr aggressiven Titan(IV)-chlorids unbedingt zu vermeiden, da es das entstehende Addukt, wie am Auftreten einer raschen Farbänderung von Grün nach Blau ersichtlich ist, sofort zerstört. Aus diesem Grunde konnte bei dieser Umsetzung das $TiCl_4$ auch nicht vorgelegt werden.

Bei dieser Reaktion wurde das sonst übliche Schliff-fett durch flüssiges Hostaflon ersetzt.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot TiCl_4$ $C_6H_{18}BCl_4N_3Ti$ (332,8)

B	129,7	2,78 ml	3,01 mg	2,4	3,2
Cl	109,3	12,85 ml	45,49 mg	41,8	42,3
N	89,9	7,51 ml	10,51 mg	11,7	12,3

Versuch 23: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Vanadinoxychlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 2,0 ml (11,0 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,0 ml (10,5 mMol) $VOCl_3$

Versuchsdurchführung:

Die Reaktion, die ganz analog der vorhergehenden Umsetzung durchgeführt wurde, lieferte ein gelbes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Addukt, das sich 80°C unter Braunfärbung zersetzte.

Ausbeute: 3,14 g (91 % d. Th.)

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot VOCl_3$ $C_6H_{18}BCl_3N_3OV$ (316,4)

B	114,4	2,75 ml	2,97 mg	2,6	3,4
Cl	85,3	7,90 ml	27,97 mg	32,9	33,6
N	102,7	9,31 ml	13,03 mg	12,7	13,3

Versuch 24: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Eisen(III)-chlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,3 ml (7 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,072 g (6,6 mMol) $FeCl_3$
ca 55 ml abs. Chloroform

Versuchsdurchführung:

Eine Lösung von Eisen(III)-chlorid in ca. 50 ml abs. Chloroform wurde vorgelegt und unter ständigem Rühren eine Lösung

von $B(NMe_2)_3$ in abs. Chloroform zugetropft. Der ausfallende, ockerfarbene Niederschlag wurde abgefrittet und äußerst sorgfältig unter Luftausschluß mehrmals mit wenig abs. Chloroform gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölvakuum wurde die Ausbeute zu 1,5 g (94,3 % d. Th.) bestimmt.
Das gelbgefärbte Filtrat des Niederschlags enthielt überschüssiges $B(NMe_2)_3$.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot 2\ FeCl_3$ $C_6H_{18}BCl_6Fe_2N_3$ (467,5)

B	109,7	1,72 ml	1,86 mg	1,7	2,3
Cl	81,4	10,38 ml	36,74 mg	45,3	45,5
Fe	79,8	3,47 ml	19,36 mg	24,3	23,9
N	102,3	6,42 ml	8,99 mg	8,8	9,0

Versuch 25: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Eisen(III)-chlorid im Molverhältnis 2 : 1.

Ansatz: 3,0 ml (15 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,1864 g (7,2 mMol) $FeCl_3$
50,0 ml abs. $CHCl_3$

Auch bei dieser Reaktion fällt ein ockerfarbener Niederschlag mit einer Ausbeute von 3 g (90 % d. Th.) an.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot 2\ FeCl_3$ (467,5)

B	121,4	2,14 ml	2,31 mg	1,9	2,3
Cl	90,37	11,48 ml	40,64 mg	45,1	45,5
Fe	102,70	4,32 ml	24,11 mg	23,5	23,9
N	117,80	7,24 ml	10,14 mg	8,6	9,0

Versuch 26-28: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und $HgCl_2$.

Die sehr reinen, absolut wasserfreien und in sehr feiner Verteilung vorliegenden Dihalogenide wurden in einem 100 ml-Zweihalskolben durch kräftiges Rühren in abs. Äther aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wurde, da es sich hier um heterogene Umsetzungen handelte, überschüssiges Tris(dimethylamino)-boran, in wenig abs. Äther, zugetropft. Nach 36 Stdn. wurden die gebildeten weißen Addukte abgefrittet, mehrmals mit wenig abs. Äther gewaschen und nach dem Trocknen im Ölvakuum analysiert.

Versuch 26: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Zink(II)-chlorid im Molverhältnis 2 : 1.

Ansatz: 2,7 ml (15 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,02 g (7,5 mMol) $ZnCl_2$
20 ml abs. Äther

Die Ausbeute des äußerst hygroskopischen Niederschlags wurde zu 2,06 g (96 % d. Th.) bestimmt.

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot ZnCl_2$ $C_6H_{18}BCl_2N_3Zn$ (279,3)

	127,1	3,52 ml	3,80 mg	3,0	3,9
l	115,9	8,13 ml	28,78 mg	24,9	25,3
	122,3	13,00 ml	18,2 mg	14,9	15,4
n	93,7	3,30 ml	21,57 mg	23,0	23,4

Versuch 27: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Cadmium(II)-chlorid im Molverhältnis 2 : 1.

Ansatz: 2,50 ml (14 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,25 g (6,8 mMol) $CdCl_2$
20 ml abs. Äther

Ausbeute: 2,2 g (98 % d. Th.)

Analyse: $B(NMe_2)_2 \cdot CdCl_2$ $C_6H_{18}BCdCl_2N_3$ (326,4)

B	121,70	2,92 ml	3,15 mg	2,6	3,2
Cd	87,31	2,64 ml	29,67 mg	34,0	34,4
Cl	79,54	4,70 ml	16,64 mg	21,0	21,5
N	103,50	9,10 ml	12,74 mg	12,3	12,7

Versuch 28: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-boran mit Quecksilber(II)-chlorid im Molverhältnis 2 : 1.

Ansatz: 1,60 ml (9,0 mMol) $B(NMe_2)_3$
1,11 g (4,1 mMol) $HgCl_2$
20 ml abs. Äther

Ausbeute: 1,58 g (93,6 % d. Th.)
Fp.: 120°C unter Zersetzung

Analyse: $B(NMe_2)_3 \cdot HgCl_2$ $C_6H_{18}BCl_2HgN_3$ (414,6)

B	123,90	2,6 ml	2,81 mg	2,3	2,6
Cl	111,70	5,3 ml	18,76 mg	16,8	17,1
Hg	79,37	3,8 ml	38,11 mg	48,2	48,4
N	108,40	7,5 ml	10,50 mg	9,7	10,1

Die Beständigkeit der in Paraffinkohlenwasserstoffen, Benzol und polaren Lösungsmitteln unlöslichen Addukten nimmt in der Reihe $B(NMe_2)_3 \cdot ZnCl_2 > B(NMe_2)_3 \cdot CdCl_2 > B(NMe_2)_3 \cdot HgCl_2$ stark zu.

Versuch 29: Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borcyanid mit Eisenpentacarbonyl im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 2,78 g (14,2 mMol) $Fe(CO)_5$
1,77 g (14,2 mMol) $(Me_2N)_2BCN$

Versuchsdurchführung:

In einem 100 ml-Zweihalskolben, der über einen Intensivkühler und ein Trockenrohr (Calciumchlorid + Sikapent) mit einer Gasbürette verbunden war, wurden $Fe(CO)_5$ und $(Me_2N)_2BCN$ gegeben und zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Da sich während dieser Zeit CO nur langsam bildete, wurde noch 3 Tage im Wasserbad auf 40°C erwärmt, bis kein CO mehr entwickelt wurde.

Um eine Bildung von Eisen-enneacarbonyl auszuschließen, wurde bei dieser Umsetzung das Reaktionsgefäß und der Intensivkühler mit Aluminiumfolie umwickelt.

Nach einer Reaktionsdauer von insgesamt 5 Tagen hatten sich 208 cm^3 Gas = 9,3 mMol CO entwickelt.

Nach Abziehen der überschüssigen Mengen an $Fe(CO)_5$ (0,96 g = 4,9 mMol) und $(Me_2N)_2BCN$ (0,61 g = 4,9 mMol) im Ölvakuum, blieb ein dunkelgelbes Öl (davon Aufnahme der

Spektren) zurück, aus dem nach Zugabe von abs. Pentan eine hellgelbe Substanz auskristallisierte.
Diese Substanz zersetzte sich bei längerem Aufbewahren am Licht und nach Erhitzen auf über 250°C unter Schwarzfärbung und starker Gasentwicklung. Knapp unter 200°C konnte lediglich leichtes Sintern und bis 250°C kein Schmelzen beobachtet werden.
Ausbeute: 2,73 g (65 % d. Th.)

Analyse: $Fe(CO)_4NCB(NMe_2)_2$ $C_9H_{12}BFeN_2O_4$ (292,62)

B	147,30	4,77 ml	5,16 mg	3,5	3,7
Fe	101,92	3,49 ml	19,5 mg	19,2	19,0
N	87,31	5,79 ml	8,37 mg	9,6	9,5

Versuch 30: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,304 g (8,2 mMol) $Al(NMe_2)_3$
1,50 g (8,2 mMol) Bu_3B

Die von J.K. RUFF [40] beschriebene Reaktion, wonach $Al(NMe_2)_3$ und Bu_3B eindeutig nach Gleichung (30) reagieren und dabei in sehr guter Ausbeute Bu_2BNMe_2 gebildet wird, wurde nachgearbeitet und die ^{11}B-Spektren aufgenommen.

Versuch 31: Umsetzung von Monomethyl-tris(dimethylamino)-silan mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 7,30 g (41,6 mMol) $MeSi(NMe_2)_3$
7,56 g (41,5 mMol) Bu_3B

Versuchsdurchführung:

$MeSi(NMe_2)_3$ und Bu_3B wurden unter Stickstoffatmosphäre ohne Lösungsmittel vereinigt.

Das ^{11}B-Kernresonanzspektrum zeigte unmittelbar nach dem Mischen der beiden Komponenten nur den Peak des Bu_3B bei δ = -87,1 ppm. Daraufhin wurde die Lösung zwei Tage lang bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend einige Tage auf 100°C gehalten.

Die jeweils entnommenen, und mit der ^{11}B-Kernresonanzmethode vermessenen, Proben zeigten im Wesentlichen das gleiche Bild, nämlich den Peak des Bu_3B und die leichte Andeutung eines Signals bei δ -45,6 ppm.

Bis 100°C hat also keine Reaktion stattgefunden. Der anschließende Versuch, die beiden Ausgangsverbindungen durch Destillation zurückzugewinnen, gelang nicht. Es muß sich also bei höherer Temperatur intermediär ein Addukt gebildet haben. Erst bei einer Ölbadtemperatur 210°C ging sehr langsam eine farblose Flüssigkeit in einem Siedeintervall von ca. 80 - 85°C über. Es fand eine Thermolyse statt.

Die Destillation wurde unterbrochen; im Destillat konnte auf Grund des ^{11}B-Spektrums eindeutig $Bu_2B(NMe_2)$ nachgewiesen

werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt neben den breiten Signalen der Butylprotonen ein Signal bei δ = -2,42 ppm (daneben ein kleines bei δ = -2,61 ppm).

Das Protonenresonanzspektrum des gelben Öls des Rückstandes zeigt neben den Signalen bei δ = -2,42 ppm; δ = -2,61 ppm, drei neue bei δ = -2,49 ppm; δ = -0,26 ppm und δ = -0,22 ppm, während im ^{11}B-Spektrum weiterhin nur der Peak des $Bu_2B(NMe_2)$ bei δ = -45,7 ppm zu sehen ist.

Versuch 32: Umsetzung von Dimethyl-bis(dimethylamino)-silan mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 3,04 g (20,8 mMol) $Me_2Si(NMe_2)_2$
3,78 g (20,7 mMol) Bu_3B

Versuchsdurchführung

Erfolgte analog der im vorhergehenden Versuch.

Auch hier zeigte die ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie, daß bei Zimmertemperatur keine, bei längerem Erhitzen auf 100°C minimale Reaktion stattfand.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Verwendung einer 20 cm langen Vigreux-Kolonne und eines Kolonnenkopfes destilliert.

Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

) Sdp. 125 - 127°C — Etwas $Me_2Si(NMe_2)_2$, wie das ^{1}H-NMR-Spektrum jedoch zeigt, verunreinigt durch Alkylverbindungen.

2) Sdp. 160 - 193°C Der Anteil der Alkylverbindungen im Protonenresonanzspektrum hat sehr stark zugenommen. Das ^{11}B-Spektrum zeigt drei Signale δ = -45,4 ppm (Bu_2BNMe_2), δ = -7,54 ppm; δ = -2,51 ppm.

Die Redestillation der Fraktion 2) ergab sehr reines $Bu_2B(NMe_2)$.

Sdp. 91 - 93°C, 17 mm Hg ^{11}B: δ = -45,1 ppm; ^1H: δ = -2,53 ppm, daneben die breiten Signale der Butylprotonen

3) Der Rückstand, ein gelbes Öl, zeigte im Protonenresonanzspektrum nur ein sehr intensives Signal bei δ = -0,24 ppm; ^{11}B: δ = -32,1 ppm, breites Signal bei sehr hoher Verstärkung.

Versuch 33: Umsetzung von Trimethyl-dimethylamino-silan mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 2,43 g (20,7 mMol) Me_3SiNMe_2
3,78 g (20,7 mMol) Bu_3B

Bei Zimmertemperatur erfolgte auch hier kein Umsatz, nach Erhitzen auf 100°C war er prozentual jedoch etwas größer

als in den beiden vorgenannten Beispielen. Die Destillation des Reaktionsgemisches brachte nur eine exakte Fraktion. Sdp. 97 - 98°C, 18 mm Hg (Bu_2BNMe_2).

Versuch 34: Umsetzung von Monophenyl-tris(dimethylamino)-stannan mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 3,28 g (10 mMol) $PhSn(NMe_2)_3$
1,82 g (10 mMol) Bu_3B

Versuchsdurchführung:
$PhSn(NMe_2)_3$ und Bu_3B wurden unter Stickstoffatmosphäre gemischt und zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei 60 - 80°C längere Zeit gerührt.
Das ^{11}B-Spektrum dieser Reaktion zeigt unter beiden Bedingungen das gleiche Bild, nämlich nur ein einziges Signal bei δ = -45,3 ppm.

Versuch 35: Umsetzung von Dimethyl-bis(diäthylamino)-stannan mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 2,93 g (10 mMol) $Me_2Sn(NÄt_2)_2$
1,82 g (10 mMol) Bu_3B

$Me_2Sn(NÄt_2)_2$ und Bu_3B wurden bei Zimmertemperatur gemischt und das ^{11}B-Kernresonanzspektrum der äquimolekularen Mischung aufgenommen.

Versuch 36: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 3,6 g (22,1 mMol) $P(NMe_2)_3$
4,0 g (22,0 mMol) Bu_3B

Versuchsdurchführung:

Tris(dimethylamino)-phosphan wurde in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Stickstoffüberleitung vorgelegt und Tributylbor unter Rühren langsam zugetropft. Es trat eine geringe Wärmeentwicklung auf.

Da eine entnommene Probe im ^{11}B-Kernresonanzspektrum nur den Peak des Tributylbors bei δ = -86,4 ppm zeigte, bei Raumtemperatur also keine Umsetzung stattfand, wurde das Reaktionsgemisch 3 Tage lang auf 70°C gehalten. Eine neuerlich entnommene Probe zeigte im ^{11}B-Spektrum wiederum nur einen Peak, diesmal bei δ = -65,5 ppm. Dieses Signal, das einem "lockeren" Addukt zwischen $P(NMe_2)_3$ und BBu_3 zugeordnet werden muß, veränderte seine Lage bei höherer Temperatur praktisch nicht. Gemessen wurde bei 80°C, 100°C und 110°C und das Signal lag nun genau über dem Seitenband des $BF_3 \cdot OR_2$-Standards, also bei δ = -63,15 ppm.

Nachdem ein früherer Versuch, die Reaktionsmischung unmittelbar nach dem Zusammengeben der Komponenten im Wasserstrahlvakuum zu destillieren, scheiterte, brachte die Destillation unter Normaldruck ein überraschendes Ergebnis.

Die ab 70°C hellgelb gefärbte Lösung, wurde bei einer Ölbadtemperatur von 160°C plötzlich grün (in einem früheren Versuch wurde bis 150°C erhitzt und keine Farbänderung festgestellt) und gleichzeitig fiel ein goldgelber, kristalliner Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abgefrittet und im Ölvakuum getrocknet. Das Filtrat, ein gelbes Öl, wurde destilliert.

Bei 98 -99°C, 27 Torr, ging quantitativ eine farblose Flüssigkeit über, die auf Grund des ^{11}B-Kernresonanzspektrums, das nur ein Signal bei δ = -45,2 ppm zeigt, als Bu_2BNMe_2 identifiziert wurde.

Der Stickstoffgehalt des völlig unlöslichen, goldgelben, intensiv nach Phosphan riechenden Niederschlages wurde bestimmt.

Analyse: $(Me_2N)_2POC_4H_9$ $C_8H_{21}N_2OP$ (192,25)

N	142,15	14,72 ml	20,61 mg	14,5	14,57

Da der gefundene Stickstoffwert mit 14,5 % für das Phosphan $(Me_2N)_2PC_4H_9$ (N: 15,89 %) zu niedrig war, wurde angenommen, daß sich bei dieser Umsetzung das entsprechende Phosphanoxid $(Me_2N)_2POC_4H_9$ bildete. Die Bildung des Phosphanoxids war deswegen wahrscheinlich, weil nach H. NÖTH und H.J. VETTER [40] Tris(dimethylamino)-phosphan bei höherer Temperatur mit trockenem Sauerstoff reagiert. Da die verwendete Stickstofftrocknungsanlage keinen PtS-Katalysator zur Entfernung des Sauerstoffs enthielt, war bei dieser Reaktion ein absoluter Sauerstoffausschluß nicht möglich.

Versuch 37: Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borcyanid mit Tributylbor im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,77 g (14,2 mMol) $(Me_2N)_2BCN$
2,6 g (14,2 mMol) BBu_3

Versuchsdurchführung:

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffüberleitung und Tropftrichter wurde $(Me_2N)_2BCN$ vorgelegt und unter Rühren langsam Bortributyl zugetropft. Es trat keine merkliche Wärmeentwicklung auf. Nach eintägigem Rühren ist aus den beiden farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeiten ein viskoses, farbloses Öl entstanden. Wie das ^{11}B-Kernresonanzspektrum zeigt, fand ein quantitativer Umsatz statt.

Der Versuch, dieses Addukt unter schonenden Bedingungen zu destillieren, gelang nicht. Die Destillation im Wasserstrahlvakuum bei 14 Torr lieferte keine exakten Fraktionen, sondern nur folgende Siedeintervalle:

)	Sdp. 65 - 69°C	farbl. Flüssigkeit	Ölbad 150°C
)	Sdp. 70 - 80°C	farbl. Flüssigkeit	
)	Sdp. 125 - 126°C	gelbes Öl	
	Rückstand	dunkelbraunes Öl	230°C

ie Aufnahme der ^{11}B-Spektren zeigte, daß es sich hier nicht m einheitliche Substanzen handelte, sondern um Zersetzungsrodukte.

So zeigten die gefundenen ^{11}B-Signale in 1) und 2), die bei δ = -44,9 ppm und δ = -20,1 ppm lagen, daß 1) und 2) hauptsächlich aus den Zersetzungsprodukten Bu_2BNMe_2 und $(Me_2N)_2BCN$ bestanden.
Fraktion 3) enthielt neben den beiden obengenannten Signalen ein drittes, das bei δ = -27,2 ppm lag, das dem $B(NMe_2)_3$ zugeordnet werden kann.
Das dunkelbraune Öl des Rückstandes zeigte ^{11}B-Signale bei δ = -27,2 ppm ($B(NMe_2)_3$) und bei δ = -4,3 ppm (Polymerprodukt). Aus dem ^1H-Kernresonanzspektrum des Rückstandes kann man entnehmen, daß auch niederes Boralkyl entstanden sein muß.

Versuch 38: Umsetzung von Tributylbor mit:

1) Pyridin
2) Piperidin
3) Bis(trimethylsilyl)-amin

1) 2): Pyridin und die stärkere Base Piperidin reagierten bei Zimmertemperatur mit der äquimolekularen Menge Tributylbor. Unter starker Wärmeentwicklung und Zunahme der Viskosität ergaben beide Reaktionen schließlich die einfachen 1:1-Addukte in Form farbloser Öle.
Die ^{11}B-Kernresonanzspektren zeigen in beiden Fällen das zu erwartende Bild, nämlich Signale, deren Lage tetrakoordinierten Boratomen entspricht.

Pyr..BBu_3 δ = +1,7 ppm;
Pip.·BBu_3 δ = +1,4 ppm;

3) Umsetzung von Tributylbor mit Bis(trimethylsilyl)amin im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 3,85 g (23,8 mMol) $(Me_3Si)_2NH$
4,34 g (23,8 mMol) Bu_3B

Versuchsdurchführung:
Bis(trimethylsilyl)-amin und Tributylbor wurden unter Stickstoffatmosphäre gemischt und längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Es trat keine Wärmeentwicklung auf, auch wurde keine Zunahme der Viskosität festgestellt.
Im ^{11}B-Spektrum dieser äquimolekularen Mischung ist nur der Peak des Bu_3B bei δ = -86,6 ppm zu sehen.
Zwischen $(Me_3Si)_2NH$ und BBu_3 findet also keine Reaktion statt.

Versuch 39: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit Schwefeldichlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,60 g (10 mMol) $Al(NMe_2)_3$
1,03 g (10 mMol) SCl_2
30 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:
Tris(dimethylamino)-alan wurde in ca. 20 ml abs. Pentan gelöst und unter Rühren eine Lösung von frisch destilliertem Schwefeldichlorid in ca. 10 ml abs. Pentan langsam zugetropft. Unter Wärmeentwicklung fiel ein schwach-gelber, kristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wurde.

Analyse: $ClAl(NMe_2)_2 \cdot SCl_2$ $C_4H_{12}AlCl_3N_2S$ (253,58)

Al	87,2	3,35 ml	9,07 mg	10,4	10,64
Cl	101,5	12,15 ml	43,04 mg	42,4	41,94
N	145,2	11,20 ml	15,69 mg	10,8	11,05

Atomverhältnis: Al : N : Cl = 0,38 : 0,77 : 1,19 = 1 : 2 : 3

Versuch 40: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-alan mit Tetrachlorkohlenstoff im NMR-Röhrchen.

$Al(NMe_2)_3$ wurde in einem kleinen Überschuß an abs. CCl_4 gelöst, ein paar Tropfen abs. Benzol hinzugegeben und das Protonenresonanzspektrum über einen längeren Zeitraum verfolgt. Nach zwei Tagen fielen im NMR-Röhrchen feine, weiße Nadeln aus.

Versuch 41: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit Schwefeldichlorid im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 4,47 g (27,4 mMol) $P(NMe_2)_3$
2,82 g (27,4 mMol) SCl_2
30 ml abs. Pentan

Versuchsdurchführung:

Tris(dimethylamino)-phosphan, in abs. Pentan gelöst, wurde in einem mit Rückflußkühler, Stickstoffüberleitung, Magnetrührer und Tropftrichter versehenen 100 ml-Zweihalskolben vorgelegt und mittels eines Kältebades (Aceton + Trockeneis)

auf ca. -36°C abgekühlt. Darauf wurde unter Rühren frisch destilliertes Schwefeldichlorid, in abs. Pentan gelöst, langsam zugetropft. Unter heftiger Reaktion fiel ein weißlich-gelber Niederschlag aus, während sich elementarer Schwefel als feinkristalliner Belag fest an der Gefäßwand anlegte. Nach dem Abfritten und Trocknen im Ölvakuum blieb ein farbloser Niederschlag zurück, der äußerst hygroskopisch war.

In Wasser reagierte die Substanz sauer (p_H = 2 - 3).

Analyse: $(Me_2N)_3PCl_2$ $C_6H_{18}Cl_2N_3P$ (234,12)

Cl	73,13	6,15 ml	21,83 mg	29,85	30,29
N	98,8	12,35 ml	17,29 mg	17,5	17,95

Versuch 42: Umsetzung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff.

Ansatz: 5 ml (27,4 mMol) $P(NMe_2)_3$
25 ml abs. CCl_4

Versuchsdurchführung:

In einem mit Rückflußkühler, Stickstoffüberleitung, Tropftrichter und Magnetrührer ausgestatteten 100 ml-Zweihalskolben wurde abs. CCl_4 vorgelegt. Unter Rühren und Kühlen (Aceton + Trockeneis) wurde langsam $P(NMe_2)_3$ zugetropft. Der unter sehr heftiger Reaktion ausfallende Niederschlag färbte sich rasch bräunlich. Nach dem Abfritten und Trocknen im Ölvakuum wurde der Niederschlag fast farblos.

Analyse: $(P(NMe_2)_3CCl_3)^+Cl^-$ $C_7H_{18}Cl_4N_3P$ (317,05)

Cl	103,4	12,9 ml	45,81 mg	44,3	44,74
N	127,15	11,85 ml	16,59 mg	13,05	13,25

Versuch 43: Umsetzung von $(P(NMe_2)_3CCl_3)^+Cl^-$ mit $NaBPh_4$ im Molverhältnis 1 : 1.

Ansatz: 1,58 g (5 mMol) $(P(NMe_2)_3CCl_3)^+Cl^-$
1,71 g (5 mMol) $NaBPh_4$
20,0 ml abs. Acetonitril

Versuchsdurchführung:

Beide Komponenten wurden in abs. CH_3CN gelöst, die Phosphoniumsalzlösung vorgelegt und die Lösung von Kalignost langsam unter Rühren zugetropft. Nach der Hälfte der Zugabe trat eine weiße Färbung ein. Um die Ausfällung zu vervollständigen wurde längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, eingeengt und daraufhin mit dest. Wasser gefällt. Nach Abfritten, mehrmaligem Waschen mit abs. Äther und Trocknen blieb ein farbloser Niederschlag.

Analyse: $(P(NMe_2)_3CCl_3)^+BPh_4^-$ $C_{31}H_{38}BCl_3N_3P$ (600,83)

B	148,30	3,00 ml	3,29 mg	2,22	1,80
Cl	110,14	5,60 ml	19,83 mg	18,0	17,70
N	137,45	6,47 ml	9,07 mg	6,6	6,99

Das erhaltene Phosphoniumsalz ist vollkommen unlöslich.

D. ZUSAMMENFASSUNG

1) Tris(dimethylamino)-boran verhält sich gegenüber den freien Halogenen als 'Lewis-Säure' und bildet die Verbindungen $B(NMe_2)_3 \cdot Cl_2$; $B(NMe_2)_3 \cdot Br_2$ und $B(NMe_2)_3 \cdot J_2$.

2) Tris(dimethylamino)-boran reagiert mit den Chloriden einer Reihe von Nichtmetallen wie PCl_3, $AsCl_3$, CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $SiCl_4$, $MeSiCl_3$, Me_2SiCl_2 unter NMe_2/Cl-Austausch zu $B(NMe_2)_2Cl$. Ausnahmen machen das SCl_2, PCl_5 und CCl_4. Durch SCl_2 wird das $B(NMe_2)_3$ zunächst chloriert, dann erfolgt Adduktbildung $B(NMe_2)_2Cl \cdot SCl_2$. PCl_5 bildet ein einfaches Addukt $B(NMe_2)_3 \cdot PCl_5$. $B(NMe_2)_3$ reagiert mit CCl_4 unter Bildung einer farblosen, kristallinen Substanz, die noch nicht eindeutig identifiziert werden konnte.

3) Tris(dimethylamino)-boran reagiert mit Metallchloriden wie $SnCl_4$, $TiCl_4$, $VOCl_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und $HgCl_2$ unter Bildung schwerlöslicher 1 : 1-Addukte. Diese besitzen nach IR-spektroskopischen Befunden wahrscheinlich zu X analoge Strukturen, wenngleich eine Struktur im Sinne von IX nicht zweifelsfrei auszuschließen ist. Hingegen muß dem $HgCl_2$-Addukt eine Struktur XVIII, die der Struktur IX nahe verwandt ist, zugeschrieben werden.

Eine Ausnahme bildet das $FeCl_3$, welches mit $B(NMe_2)_3$ ein 2 : 1-Addukt bildet $B(NMe_2)_3 \cdot 2\ FeCl_3$, für das Struktur XVII diskutiert wird.

Bei der Diskussion wurde vorausgesetzt, daß keine Koordinationspolymeren vorliegen und ein Ligandenaustausch unterbleibt.

4) Die schwächere Base $B(NMe_2)_2Cl$ bildet mit $SnCl_4$ ein 1 : 1-Addukt $B(NMe_2)_2Cl \cdot SnCl_4$ der wahrscheinlichen Struktur XIII.

Erniedrigt man die Basenstärke des Aminoborans weiter und setzt $Ph_2BNÄt_2$ in die Reaktion mit $SnCl_4$ ein, so erfolgt bei Raumtemperatur bevorzugt ein Diäthylamingruppenaustausch, während bei höherer Temperatur auch ein Phenylgruppenaustausch gegen Chlor formuliert werden muß.

5) Bis(dimethylamino)-borcyanid $(Me_2N)_2BCN$ fungiert gegenüber $Fe(CO)_5$ als einzähniger Ligand über die Cyanogruppe und bildet eine Verbindung $L \cdot Fe(CO)_4$, für die Struktur XXII gilt.

6) Die Lewis-Säure Tributylbor reagiert mit einer Reihe von Dialkylaminoverbindungen $Al(NMe_2)_3$, $MeSi(NMe_2)_3$, $Me_2Si(NMe_2)_2$, Me_3SiNMe_2, $PhSn(NMe_2)_3$, $Me_2Sn(NÄt_2)_2$, $P(NMe_2)_3$ und $(Me_2N)_2BCN$ unter Austausch einer Dialkylamingruppe gegen einen Butylrest. Bei allen Umsetzungen dieser Reihe konnte Bu_2BNMe_2 als stabiles Reaktionsprodukt erhalten werden.

7) Tris(dimethylamino)-alan reagiert mit SCl_2 in völliger Analogie zur Umsetzung $B(NMe_2)_3 + SCl_2$ unter Bildung des Adduktes $Al(NMe_2)_2Cl \cdot SCl_2$.
Mit CCl_4 wahrscheinlich über einen Me_2N/Cl-Austausch zu einem Endprodukt mit magnetisch gleichartigen Methylprotonen.

8) Tris(dimethylamino)-phosphan reagiert als starke Lewis-Base mit SCl_2 unter Bildung von Tris(dimethylamino)-dichlor-phosphoran, mit Übergang von einem dreibindigen zu einem fünfbindigen Phosphoratom.
Mit CCl_4 reagiert $P(NMe_2)_3$ unter Bildung des Phosphoniumsalzes $((Me_2N)_3PCCl_3)^+Cl^-$, dessen Chloridanion leicht durch das Tetraphenyloboratanion ersetzt werden kann, $((Me_2N)_3PCCl_3)^+BPh_4^-$.

E. LITERATURVERZEICHNIS

1) E. WIBERG und K. SCHUSTER,
Z. anorg. allg. Chem., 213, 77 (1933).

2) H. STEINBERG und R.J. BROTHERTON,
Organoboron Chem., Vol. II.

3) H.A. BENT,
Chem. Rev., 61, 275 (1961).

4) H. SCHICK,
Dissertation Universität München (1966).

5) H.J. BECHER,
Z. anorg. allg. Chem., 287, 285 (1956).

6) A.B. BURG und A.A. GREEN,
J. Amer. chem. Soc,, 65, 1838 (1943).

7) A.B. BURG und E.S. KULJIAN,
J. Amer. chem. Soc., 72, 3103 (1950).

8) H. NÖTH,
Z. Naturforsch., 16b, 618 (1961).

9) M. BECKE-GOEHRING und H. KRILL,
Chem. Ber., 94, 1059 (1961).

10) N.N. GREENWOOD, K.A. HOOTON und J. WALKER,
J. chem. Soc. (London), 1966 A, 21.

11) C. A. BROWN und R.C. OSTHOFF,
J. Amer. chem. Soc., 74, 2340 (1952).

12) J. GOUBEAU,
Angew. Chem., 78, 565 (1966).

13) A. MELLER,
Organometallic chem. Rev., Vol. 2 (1967).

14) K. NIEDENZU und J.W. DAWSON,
Boron-nitrogen-Chem., Springer Verl. Berlin (1965).

15) W. GERRARD,
Organic Chem. of Boron, Academic Press, London (1961).

16) E.K. MELLON Jr. und J.J. LAGOWSKI,
in H.J. EMELEUS und A.G. SHARPE (Eds.),
Advances in Inorg. Chem. a. Radiochem., Vol. 5, 259 (1963).

17) J.C. SHELDON und B.C. SMITH,
Quart. Rev., 14, 200 (1960).

18) L.J. BELLAMY,
Ultrarot-Spektrum und chem. Konst., Übersetzung
W. BRÜGEL, Steinkopff (1955).

19) N.B. COLTHUP, L.H. DALY und ST.E. WIBERLEY,
Introduction to Infrared and Raman Spektrosk.,
New York, Academic Press (1964).

20) B.L. CRAWFORD Jr. und J.T. EDSALL,
J. Chem. Phys., 7,223 (1939).

21) H.J. BECHER,
Z. anorg. allg. Chem., 287, 285 (1956).

22) H.J. BECHER und H.T. BAECHLE,
Z. Phys. Chem., 48, 359 (1966).

23) J.W. DAWSON, P. FRITZ und K. NIEDENZU,
J. Organometal. Chem., 5, 13 (1966).

24) J.R. BEATTIE,
Quart. Rev., 17, 382 (1963).

25) K. JONES und M.F. LAPPERT,
Organometal. chem. Rev., 1, 67 (1966).

26) J. GOUBEAU,
Angew. Chem., 78, 565 (1966).

27) S. SUJISHI und S. WITZ,
J. Amer. chem. Soc., 79, 2447 (1957).

28) M. BECKE-GOEHRING und H. KRILL,
Chem. Ber., 94, 1059 (1961).

29) K. NIEDENZU und JENNE,
Inorg. Chem., 3, 68 (1964).

30) E.W. ABEL und R.P. BUSCH,
J. Chem. Soc. (London), 62 (1965).

31) M.F. LAPPERT und G. SRIVASTAVA,
Inorg. Nucl. chem. Letters, Vol. 1, 53 (1965).

32) H. VAHRENKAMP,
Dissertation Universität München (1967).

33) G.S. KYKER und E.P. SCHRAMM,
J. Amer. chem. Soc., 90, 3672 (1968).

34) S. AHRLAND, J. CHATT und N.R. DAVIS,
Quart. Rev., 12, 267 (1958).

35) H. NÖTH und H. VAHRENKAMP,
Chem. Ber., 99, 2757 (1966).

36) E.H. SCHUBERT und R.K. SHELINE,
Inorg. Chem., 5, 1071 (1966).

37) F.A. COTTON und R.P. PARISH,
J. Chem. Soc., 1440 (1960).

38) M. BIGORGNE und J. BÉNARD,
Rec. Chim. minérale, 3, 831 (1966).

39) H. NÖTH und J. GEISLER,
unveröffentl. Untersuchungen.

40) J.K. RUFF,
J. org. Chem., 27, 1020 (1962).

41) H. NÖTH und H.J. VETTER,
Chem. Ber., 96, 1308 (1963).

42) H.C. BROWN, H.J. SCHLESINGER und S.Z. CARDON,
J. Amer. chem. Soc., 64, 325 (1942).

43) H.C. BROWN und R.B. JOHANNESEN,
J. Amer. chem. Soc., 75, 16 (1953).

44) H. NÖTH und H.J. VETTER,
Chem. Ber., 98, 1981 (1965).

45) G. SCHWARZENBACH,
Komplex. Titration.

46) MERCK AG.,
Komplex. Bestimmungsmethoden mit Titriplex.

47) W. MEISTER,
Diplomarbeit Universität München (1961).

48) R.C. OSTHOFF und C.A. BROWN,
J. Amer. chem. Soc., 74, 2378 (1952).

49) E. WIBERG und A. MAY,
Z. Naturforsch., 10b, 235 (1955).

50) A.B. BURG und P.J. SLOTA Jr.,
J. Amer. chem. Soc., 80, 1108 (1958).

51) G. BRAUER,
Handbuch Präp. Anorg. Chem., Band 1, 586.

52) E. BESSLER und J. GOUBEAU,
Z. anorg. allg. Chem., 352, 73 (1967).

53) J.R. JOHNSON, H.R. SNYDER und M.G. VAN CAMPEN,
J. Amer. chem. Soc., 60, 1115 (1938).

54) G. BRAUER,
Handbuch Präp. Anorg. Chem., Band 2, 1114.

55) M. WEBSTER und H.E. BLAYDEN,
J. Amer. chem. Soc., 2443 (1969).

56) H. NÖTH und H. VAHRENKAMP,
Chem. Ber., 100, 3353 (1967).

57) HOUBEN-WEYL,
Methoden der org. Chemie, Herausgeber E. MÜLLER,
Band 2, 43, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1953.

LEBENSLAUF

Am 13. April 1936 wurde ich als Sohn des Exportkaufmanns Hans Schell und seiner Ehefrau Kunigunde, geb. Meixner, in Bamberg geboren.

Nach Besuch der Volks- (1942 - 1946) und Realschule (1946 - 1953) in Lichtenfels, wechselte ich 1953 an die Oberrealschule "Ernestinum" in Coburg, wo ich 1955 die Reifeprüfung ablegte.

Mit dem Wintersemester 1955/56 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Im Februar 1960 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Im September 1966 folgte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Nöth an die Universität Marburg, wo ich im Mai 1967 meine Diplomarbeit und im Juli 1969 die Doktorarbeit vollendete.

Im Januar 1966 verheiratete ich mich mit Heidelore Puschmann aus Reichenberg.